THE PRINCIPLES OF NUCLEAR MAGNETISM

by

A. ABRAGAM

Professeur au Collège de France
Chef de Département au Commissariat
à L'énergie Atomique

Oxford
at the Clarendon Press
1961

А. Абрагам

ЯДЕРНЫЙ МАГНЕТИЗМ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Г. В. СКРОЦКОГО

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1963

ОТ ОЦИФРОВЩИКА-ВЕРСТАЛЬЩИКА

Вы держите в своих руках (а скорее всего, видите на экране своего монитора) небезызвестную монографию Абрагама «Ядерный магнетизм», свёрстанную в LaTeX'е. При создании этого электронного документа я пытался в максимальной степени сохранить форматирование бумажного исходника, вышедшего в СССР почти пятьдесят лет назад (в 1963 году). Отмечу отличия.

Во-первых, везде, где только можно (за исключением случайно упущенных случаев), стоит буква «ё». Поскольку на одном из начальных этапов создания документа на законодательном уровне нашей страны (России) высказывались сомнения по поводу необходимости вышеупомянутой буквы в русском алфавите, то я решил по возможности поддерживать опальную букву.

Во-вторых, дабы читатель реже терялся в книге, разбирая ход сложнейших рассуждений, в колонтитулы добавлена информация о текущем параграфе.

В-третьих, я не счёл нужным создавать указатель ядер, подобный имеющемуся в оригинале. В принципе, не составит труда найти в pdf-документе упоминания атомов с двухбуквенными названиями, такие как Na, Rb и т. д. Найти в тесте, изобилующем математическими формулами, упоминания атомов с однобуквенными названиями (таких как водород, углерод, йод и т. д.), конечно, можно, но этот процесс представляет из себя очень трудоёмкую задачу.

Также отмечу, что для обозначения йода в документе, как и в исходнике, употребляется символ J, а не общепринятый в настоящее время символ I.

Этот документ вряд ли был бы создан без косвенного влияния других людей. В первую очередь хочется поблагодарить Дональда Кнута за возможность *не создавать* документы в Word'е, а также создателей сборки TeX Live. Огромное спасибо Львовскому за наиболее полное руководство по LaTeX'у на русском языке. Оптическое распознавание текста проводилось с помощью программы CuneiForm. Также выражаю благодарность разработчикам графических пакетов IrfanView, который оказался на удивление удобным для редактирования чёрно-белых изображений, и GIMP. Векторные изображения подготовлены в METAPOST'е, который увидел свет благодаря Джону Хобби. Отдельное спасибо за моральную поддержку моему соседу по комнате 1013(б) 14-го общежития. Ну, и конечно же, не забываем Кургиняна, чьи лекции, подобно спасительному маяку, помогают утлому судёнышку мятущейся души не сбиться с верного пути и дойти до цели в бушующем море мировых страстей.

При обнаружении каких-либо багов настоятельно прошу не лениться и чиркнуть пару строчек на мой электронный ящик.

Декабрь 2012 г. servasyak@gmail.com

Редакция литературы по физике

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Предлагаемая вниманию советского читателя книга известного французского физика-теоретика Абрагама представляет собой фундаментальную монографию, специально посвящённую изложению основ теории ядерного магнитного резонанса, квадрупольного резонанса и ядерной релаксации в твёрдых телах и жидкостях. В книге последовательно, с единой точки зрения изложены теоретические методы описания динамики поведения макроскопических систем ядерных моментов в конденсированных средах и при этом отражены практически все относящиеся сюда вопросы, изученные к настоящему времени.

Несмотря на громадное разнообразие явлений, протекание которых в большей или меньшей степени сказывается на динамическом поведении ядер, методы описания этих явлений обладают замечательным единством и общностью, что позволяет строить для них единую теорию. Интересно также и то обстоятельство, что в значительном числе случаев квантовое поведение ядерных моментов допускает простую классическую интерпретацию. С другой стороны, возможность классического описания явлений в ряде случаев позволяет нащупать путь к проведению далеко идущих, точных квантовомеханических исследований. Эта особенность теории широко используется в книге.

Учение о ядерном магнетизме в том аспекте, в котором оно рассматривается в монографии Абрагама, за короткий срок успело вырасти в большую самостоятельную область физики, где выработались свои специфические понятия и развиты весьма общие математические методы, позволяющие связать поведение ядерных моментов со многими тонкими характеристиками вещества. Эта связь между свойствами вещества и процессами в системе ядерных моментов значительно расширяет круг читателей книги и делает её интересной и полезной не только для специалистов, непосредственно занимающихся ядерным магнетизмом, но и для широкого круга лиц, работающих в области физики твёрдого тела и её разнообразных приложений. Кроме того, развитые в книге математические методы могут найти себе применение в теории необратимых процессов, статистической физике, кинетической теории газов, жидкостей, растворов и твёрдых тел, а также квантовой радиофизике.

В мировой литературе имеется более десятка различного рода обзоров и монографий, посвящённых как специальным, так и общим вопросам физики ядерного магнитного резонанса и релаксации. Среди них можно отметить имеющиеся в русском переводе книги *Э. Эндрю*, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, 1957 и *А. Леше*, Ядерная индукция, ИЛ, 1963. В этих книгах, написанных экспериментаторами, большое внимание уделено описанию экспериментальной техники, а разделы, посвященные теории, по существу представляют собой компилятивное изложение известных работ.

Автор настоящей книги, много сделавший сам в области теории ядерного магнетизма, сумел отобрать из громадного количества опытных данных и имеющихся теоретических исследований самое существенное, переосмыслил основные положения теории и продуманно расположил весь этот материал в единой, стройной системе.

Редактор выражает уверенность, что советские физики-теоретики и экспериментаторы, работающие в областях, в той или иной мере связанных с динамикой ядерного магнетизма, и особенно с физикой твёрдого тела, получили в свои руки хорошую новую книгу, которая будет не только источником полезных знаний, но и источником новых идей в различных областях физики.

Мы пользуемся случаем поблагодарить автора книги проф. Абрагама, который с большим интересом и вниманием отнёсся к переводу своей книги на русский язык: он написал специальное предисловие к русскому изданию, прислал список опечаток,

замеченных в английском издании.

Перевод выполнен Л. Н. Новиковым (гл. I–IV), В. М. Рыжковым (гл. V и XII), А. Д. Витюковым (гл. VI и VII), А. П. Степановым (гл. VIII и XI) и А. А. Кокиным (гл. IX и X). Большую помощь в редактировании перевода оказал А. А. Кокин.

Г. Скроцкий

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Я благодарен проф. Г. В. Скроцкому за то, что он сделал доступным для советской научной общественности моё изложение принципов ядерного магнетизма. Нет необходимости напоминать советским читателям о важном вкладе советских учёных в дело изучения магнитного резонанса. Не говоря уже об историческом открытии Е. К. Завойским в 1944 г. электронного резонанса, превосходные работы А. М. Прохорова и Г. Н. Басова по квантовым усилителям и генераторам, работы казанской школы во главе с С. А. Альтшулером и Б. М. Козыревым по акустическому поглощению и изучению свойств ионов в растворе, теоретические работы М. Я. Азбеля и И. М. Лифшица по магнитному резонансу в металлах, Г. Р. Хуцишвили по релаксации и многих других, которых я не цитирую (прошу простить меня за это), известны всем физикам, работающим в области магнитного резонанса.

Я достаточно подробно объяснил характер моей книги в предисловии к английскому изданию для того, чтобы не возвращаться к этому здесь, но я хотел бы обратить внимание читателей на два обстоятельства.

Со времени передачи рукописи в английское издательство в начале 1960 г. исследования ядерного магнетизма продолжались. Среди наиболее значительных работ, выполненных за истёкшее время, следует упомянуть об изучении ядерного резонанса в применении к ферромагнитным и антиферромагнитным веществам, о замечательных успехах в области динамической поляризации ядер и, наконец, о точном количественном подтверждении гипотезы спиновой температуры во вращающейся системе координат.

Несмотря на несомненно большую важность этих вопросов, я не счёл целесообразным включить их в настоящее издание. Действительно, с одной стороны, речь идёт здесь об ещё только развивающихся областях, не все точки зрения, в которых полностью ясны и изложение которых было бы, несомненно, преждевременным; с другой стороны, результаты упомянутых исследований не носят такого характера, чтобы изменить какой-либо из хорошо проверенных результатов, изложенных в этой книге. Поэтому я удовлетворился тем, что исправил некоторое число замеченных ошибок.

Советский читатель может с полным правом удивиться почти полному отсутствию ссылок на советскую научную литературу. Объяснение этого обстоятельства, по существу говоря, содержится в предисловии к английскому изданию. Единственный критерий, которым я руководствовался при выборе ссылок, был критерий удобства и доступности; при этом я пренебрегал соображениями приоритета.

Ясно, что для советского читателя этот критерий отличается от критерия англосаксонского читателя, и я доверяю проф. Г. В. Скроцкому дополнить с этой точки зрения мою книгу путём добавления соответствующих ссылок на советские работы.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

> В наши дни у людей существует странное мнение, что будто бы всему можно научиться, слушая лекции. Между тем я не могу признать, что лекции приносят такую же пользу, как чтение тех книг, по которым составлены эти лекции.
>
> Д-р Джонсон (1766)

После первого успешного детектирования сигналов ядерного резонанса в 1945 г. ядерный магнетизм интенсивно изучался на протяжении пятнадцати лет и до сих пор исследования ещё не имеют тенденции к сокращению. Кроме первого и очевидного применения для измерения величины ядерных моментов, ядерный резонанс стал основным орудием изучения тончайших свойств большинства веществ. Структура молекул, скорости реакций и химическое равновесие, химические связи, кристаллические структуры, внутренние движения в твёрдых телах и в жидкостях, электронные плотности в металлах, сплавах и полупроводниках, внутренние поля в ферромагнитных и антиферромагнитных веществах, плотности состояний в сверхпроводниках, свойства квантовых жидкостей — вот некоторые из тех вопросов, для которых ядерный магнетизм позволил получить специфичную и детальную информацию.

Подробное изучение процессов ядерной релаксации в сочетании с электронным парамагнитным резонансом привело к разработке оригинальных методов ориентирования ядер, которые могут в ближайшем будущем открыть новые экспериментальные возможности в ядерной физике и в физике низких температур.

При более глубоком подходе изучение систем ядерных спинов ставит перед статистической механикой и теорией необратимых процессов ряд задач, которые достаточно просты, чтобы позволить найти чёткое и недвусмысленное решение как теоретически, так и экспериментально, и в то же время достаточно сложны, чтобы быть далеко не тривиальными. Так, например, понятие отрицательной температуры, носившее ранее чисто академический характер, получило полное физическое истолкование в ядерном магнетизме. Таким же образом установление теплового равновесия между системой (система спинов) и термостатом (решётка) может быть исследовано теоретически и экспериментально более полно, чем это обычно возможно в других областях физики.

Одна из наиболее замечательных и, по крайней мере по мнению автора этой книги, доставляющих глубочайшее удовлетворение, особенностей ядерного магнетизма состоит в очень тесной связи теории и эксперимента, не оставляющей места как для теории, которая не может быть проверена соответствующим экспериментом, так и для эксперимента, не имеющего хорошо обоснованной теоретической интерпретации. В ядерном магнетизме это утверждение может быть более справедливо, чем в любой другой области современной физики. Во всяком случае, такое мнение господствовало при написании настоящей книги, в которой сделана попытка изложить принципы и методы изучения ядерного магнетизма в форме приемлемой для теоретика и полезной для экспериментатора. Автор надеется, что это желание, часто высказываемое, но редко выполнимое, окажется более осуществимым в области, где нередко в одном и том же лице объединяются теоретик и экспериментатор.

По поводу содержания книги можно сделать следующие замечания. Экспериментальные методы обсуждаются очень кратко и только в общих чертах. Отсутствие ме-

ста и недостаточная компетентность заставили автора отказаться от сколько-нибудь подробного описания используемой экспериментальной аппаратуры. Можно только надеяться, что настоятельная потребность в монографии, посвящённой этим проблемам, будет удовлетворена в будущем.

В книге отсутствуют таблицы важных физических констант, таких, как ядерные моменты, постоянные квадрупольного взаимодействия, химические сдвиги, времена релаксации и постоянные спин-спинового взаимодействия. Затрата труда на составление таких данных, ограниченность объёма книги, а также опасность её старения — все это привело автора к мысли, что значительно более подходящим местом для публикации таких данных являются обзорные статьи. По той же причине кажется невозможным и нежелательным приводить обширную библиографию опубликованных работ в области ядерного магнетизма, число которых к моменту написания книги превышает 2000 и непрерывно увеличивается.

Выбор ссылок, сделанных в книге, был произведён на основании следующих соображений. Автор исходил из того, что в книге в отличие от статьи нет необходимости везде делать ссылки на первоисточники и что привилегия и действительная задача автора состоит в объединении вкладов различных исследователей в данной области, а также их видоизменение в соответствии с точкой зрения автора. Однако справедливости ради нужно совершенно чётко разъяснить, что ссылки, данные в каждом случае, не обязательно рассматриваются автором как самые оригинальные или самые важные в данной области, а скорее как удобные источники информации в дополнение той, которая дана в книге. Например, важная работа Кубо и Томита, которая оказала на автора очень большое влияние, не цитируется, так как её содержание излагается достаточно детально. В результате ссылка на эту оригинальную статью оказывается менее полезной для читателя, чем ссылка на какую-либо другую, возможно, не столь важную работу. При таких обстоятельствах ясно, что именной алфавитный указатель не служил бы полезным целям и поэтому он не был составлен.

В заключение остановимся на вопросе, какую категорию читателей я имел в виду при написании настоящей книги. Это трудный вопрос, частично ответить на который можно, сказав, какой тип книги хотелось мне написать. Я намеревался сделать для ядерного магнетизма то, что Ван-Флек в свое время сделал для теории электрической и магнитной восприимчивости книгой, которая и через тридцать лет после издания сохранила свою актуальность. Если бы это удалось хотя бы частично, то я был бы вполне удовлетворён.

Невозможно выразить мою глубокую признательность за полезные обсуждения и конструктивную критику моим многочисленным друзьям и сотрудникам, особенно членам нашей группы в Сакле и нашим гостям из-за границы. Однако я хотел бы особенно поблагодарить моего хорошего друга Ионеля Соломона, который терпеливо посвящал меня в тайны синхронного детектора и который был настолько добр, что приготовил несколько прекрасных фотографий для иллюстрации этой книги.

План книги и содержания многих глав выиграли от помощи и советов проф. Р. Паунда больше, чем я могу выразить словами. Хотя я несу полную ответственность за книгу в целом, в ней легко увидеть его влияние. Он может быть уверен в моей глубокой признательности.

А. А.

Сакле,
октябрь 1960 г.

ГЛАВА I

ОБЩЕЕ ВВЕДЕНИЕ

§ 1. ЯДЕРНЫЙ ПАРАМАГНЕТИЗМ

Предмет настоящей книги составляют магнитные свойства ансамблей, состоящих из большого числа атомных ядер. Их коллективные макроскопические свойства мы будем называть термином «ядерный магнетизм» по аналогии с термином «электронный магнетизм» для ансамблей электронов. Существенно, что именно коллективный подход отличает как теорию, так и эксперимент в области собственно ядерного магнетизма от других исследований ядерных моментов.

Ядра многих атомов в основном состоянии имеют отличный от нуля спиновый момент количества движения $I\hbar$ (целый или полуцелый в единицах $\hbar$) и коллинеарный с ним дипольный магнитный момент $\mu = \gamma\hbar I$. За немногими исключениями, порядок величины этих моментов лежит в пределах $10^{-3}-10^{-4}$ магнетонов Бора. Именно благодаря существованию таких моментов возникает ядерный магнетизм. Не пытаясь проводить подробную параллель между ядерным и электронным магнетизмом, можно отметить основное различие между ними. Из трёх обычных видов магнетизма, а именно ферромагнетизма (или антиферромагнетизма), диамагнетизма и парамагнетизма, в ядерном магнетизме представляет интерес только последний. Напомним, что ферромагнетизм может возникнуть, когда произведение температуры образца T на постоянную Больцмана k (т. е. kT) становится сравнимым с энергией взаимодействия между спинами. Сильное обменное взаимодействие электростатического происхождения, способствующее происхождению электронного ферромагнетизма, в случае ядерного магнетизма отсутствует. Вследствие малости величины ядерных моментов магнитное взаимодействие между ними таково, что для возникновения ядерного ферромагнетизма (или антиферромагнетизма) необходима температура порядка $10^{-7\circ}$ K и даже меньше. Это условие делает ядерный ферромагнетизм предметом исследований, находящихся за пределами экспериментальных возможностей (по крайней мере в настоящее время). Ядерную аналогию электронного диамагнетизма, т. е. магнетизма, обусловленного ларморовской прецессией электронных зарядов во внешнем магнитном поле, нелегко себе представить. Разумно ожидать, что по крайней мере в обычном веществе ядерный магнетизм будет совершенно незначительным.

Таким образом, остаётся ядерный парамагнетизм. В то время как для электронного парамагнетизма вклад от орбитального движения связанных электронов велик, ядерный парамагнетизм орбитального типа в веществе пренебрежимо мал (см. гл. VI). Поэтому в последующем мы будем рассматривать только парамагнетизм, обусловленный наличием ядерных спинов.

Существование спинового парамагнетизма, т. е. возникновение в помещённом в магнитное поле образце, который содержит большое число элементарных спиновых моментов, макроскопической намагниченности объясняется тем, что различным ориентациям спинов относительно поля (описываемым возможными значениями квантового числа $I_z = m$ при квантовании по направлению поля) соответствуют различные значения магнитной энергии E_m. Согласно фундаментальному закону статистической физики — закону Больцмана,— населённости энергетических уровней P_m пропорциональны $\exp(-E_m/kT) = \exp(\gamma\hbar m H_0/kT)$. Поэтому полная результирующая намагни-

ченности образца, содержащего N спинов, даётся выражением

$$M = N\gamma\hbar\frac{\sum\limits_{m=-I}^{I} m\exp(\gamma\hbar m H_0/kT)}{\sum\limits_{m=-I}^{I}\exp(\gamma\hbar m H_0/kT)}. \tag{I.1}$$

В ядерном магнетизме отношение $\gamma\hbar H_0/kT$ почти всегда очень малое число, поэтому, ограничиваясь линейным приближением больцмановской экспоненты, получаем

$$M = \frac{N\gamma^2\hbar^2 H_0}{kT}\frac{\sum\limits_{m=-I}^{I} m^2}{2I+1} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT}H_0 = \chi_0 H_0. \tag{I.2}$$

Здесь χ_0 — статистическая ядерная восприимчивость. Пропорциональность между χ_0 и $1/T$ представляет собой хорошо известный закон Кюри.

Поскольку статистическая ядерная восприимчивость, согласно (I.2), пропорциональна $\gamma^2\hbar^2 I(I+1)$, т. е. квадрату величины элементарного ядерного момента, она будет в $10^6 - 10^8$ раз меньше электронной парамагнитной восприимчивости. Вследствие малости ядерный парамагнетизм очень трудно обнаружить обычными магнитостатическими методами. Например, статистическая восприимчивость протонов в 1 *см*^{3} воды при комнатной температуре имеет величину порядка $3 \cdot 10^{-10}$ CGS. Хотя статистическое измерение ядерной магнитной восприимчивости впервые было произведено ещё в 1937 г. [1] на твёрдом водороде при 2° K (чтобы сделать большим множитель $1/T$ в (I.2)), ядерный магнетизм, вероятно, долго оставался бы просто любопытным явлением, если бы не были разработаны значительно более чувствительные методы, использующие принцип резонанса. Значение этих методов в ядерном магнетизме так велико, что само явление часто называлось ядерным магнитным резонансом. Однако следует подчеркнуть, что ядерный магнитный резонанс, который будет описан в настоящей книге, хотя и является едва ли не единственным экспериментальным способом изучения ядерного магнетизма, не исчерпывает всех его сторон. Поэтому настоящей книге дано несколько более общее название. Наконец нужно отметить, что электронный парамагнетизм, значительно более доступный изучению обычными статистическими методами, чем ядерный парамагнетизм, также сильно выиграл в результате применения резонансных методов. Обширная область электронного магнитного резонанса выходит за рамки настоящей книги, однако благодаря тесной связи между ядерным и электронным парамагнетизмом в последующем будут рассматриваться некоторые стороны последнего.

§ 2. ОСОБЕННОСТИ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Ядерный магнитный резонанс представляет собой ветвь спектроскопии, которая, если её понимать в самом широком смысле, охватывает все исследования природы энергетических уровней материальных систем и переходов, происходящих между ними с поглощением или испусканием электромагнитного излучения. Точнее, ядерный магнитный резонанс представляет собой раздел радиоспектроскопии, в котором используется область частот, простирающаяся в настоящее время, скажем, от 1000 *МГц* до 2 *кГц*; последняя величина соответствует частоте перехода между зеемановскими уровнями спина протона в земном магнитном поле.

Несмотря на большой диапазон применяемых частот и разнообразие изучаемых явлений, некоторые характерные особенности радиоспектроскопии, имеющие важные

следствия для теории, выделяют её как единое целое. Необходимое электромагнитное излучение может создаваться с помощью электронных генераторов, работающих на определённых частотах, которые могут быть измерены с высокой точностью. В противоположность инфракрасной, оптической и γ-спектроскопии, неточность $\Delta\nu$ частоты излучения будет, как правило, меньше ширины уровней $\Delta E/h$ (в единицах частоты), между которыми индуцируется переход. Вследствие малости энергии $h\nu$ каждого фотона и узости частотного интервала $\Delta\nu$, в котором они излучаются, для создания астрономически большого числа фотонов (скажем, 10^{17}) на единицу частотного интервала достаточны очень малые мощности. Из квантовой теории излучения хорошо известно, что в присутствии такого большого числа фотонов индуцированные излучение и поглощение значительно преобладают над спонтанным излучением, которое в радиоспектроскопии оказывается пренебрежимо малым. Индуцированное излучение или поглощение (в противоположность спонтанному излучению) не требует квантовомеханического описания, что значительно упрощает рассмотрение.

Другой важной особенностью излучения, полученного с помощью электронного генератора, является его когерентность. В классической теории электромагнитного поля это выражается очень просто: каждая компонента электромагнитного поля представляет собой гармоническую функцию времени со строго определённой фазой. На квантовом языке строго определённая фаза поля означает неопределённость полного числа фотонов, так как, согласно квантовой теории излучения, между фазой ϕ компоненты электромагнитного поля и числом n фотонов этой частоты (для данного типа колебаний) существует соотношение неопределённостей $\Delta n \Delta\varphi \sim 1$. В радиоспектроскопии, где n очень большое число, возможно определить одновременно с большой точностью число фотонов, а следовательно, амплитуду и фазу радиочастотного поля, не вступая в противоречие с соотношением неопределённостей.

Из сказанного выше следует, что в радиоспектроскопии удобно и вполне законно описывать радиочастотное электромагнитное поле классически.

§ 3. ЯВЛЕНИЕ РЕЗОНАНСА. «РЕЗОНАНСНЫЕ» И «НЕРЕЗОНАНСНЫЕ» МЕТОДЫ

Измерение расстояния Δ между двумя энергетическими уровнями системы составляет основную задачу спектроскопии. Для её решения естественно найти такую величину G, являющуюся известной функцией Δ, которую можно непосредственно измерять. Точность такого метода, который мы можем называть «статическим» или «нерезонансным», чаще всего недостаточна, так как, во-первых, она в лучшем случае равна точности, с которой определяется G, и, во-вторых, потому, что зависимость между измеряемой величиной G и интересующей нас величиной Δ может содержать другие, не всегда точно известные параметры.

В «резонансном» методе рассматриваемая система подвергается воздействию радиочастотного поля, частота ν которого может непрерывно изменяться. Пока не выполняется резонансное условие $\Delta = h\nu$, вероятность индуцированных полем переходов очень мала, однако она значительно возрастает, когда частота достигает значения $\nu_0 = \Delta/h$. Если увеличение скорости переходов вызывает *обнаружимое* (а не измеримое) изменение в системе, то может быть установлен сам факт резонанса, и измерение Δ сводится к измерению частоты поля. Таким образом, каждый «резонансный» эксперимент состоит из двух этапов: а) индуцирование (или «нащупывание» резонанса) и б) его регистрация. До сих пор наиболее трудная задача регистрации резонанса решена большим (и всё ещё увеличивающимся) числом способов, каждый из которых

наилучшим образом приспособлен к особенностям изучаемой системы.

Чтобы определить место ядерного магнитного резонанса в гораздо более широкой области радиоспектроскопии, поучительно рассмотреть принципы некоторых «резонансных» экспериментов, иллюстрирующих огромное разнообразие способов его обнаружения. В одних случаях «статический» метод использовался раньше «резонансного», в других — «резонансный» метод пока ещё практически не применялся, хотя его применение в принципе возможно. Ниже проводится сравнение этих двух методов. Однако описание различных экспериментов будет предельно кратким, и не будет уделяться внимания исторической последовательности.

а. Измерение атомных, молекулярных и ядерных магнитных моментов в пучках

Статический метод впервые был применён в историческом эксперименте Штерна и Герлаха [2]. Атом с магнитным моментом μ движется вдоль направления OX в неоднородном поле H_0, которое, так же как и его градиент $\partial H_0/\partial z$, перпендикулярно OX. Атом подвергается действию силы $\mu_z(\partial H_0/\partial z)$, которая отклоняет его на величину, пропорциональную μ_z. Например, для спина $1/2$ величина μ_z может иметь два значения $\pm\mu$ и атомы после прохождения неоднородного поля образуют на экране, перпендикулярном OX, два симметричных пятна. Если известны градиент поля и время, проводимое атомами в неоднородном поле, то можно получить значение μ, измерив расстояние между пятнами. Несмотря на многочисленные усовершенствования описанной простой схемы, точность её невелика.

В первом варианте «резонансного» метода [3] атомы пересекали две области A и B неоднородного поля со строго противоположными градиентами $\partial H_0/\partial z$, разделённые областью однородного поля C. Конструкция прибора такова, что пучки атомов или молекул, выходящие из точки O, в которой находится источник, сходятся после прохождения трёх областей A, B, C, к точке D, в которой может быть помещён детектор частиц. Хотя траектории частиц с разными ориентациями магнитных моментов различны внутри пучка, все они сходятся к точке D, если по пути не произойдёт изменение их ориентации. Небольшое радиочастотное поле, действующее в области C однородного поля H_0, при правильно выбранной частоте индуцирует переходы между различными состояниями частицы, вызывая изменение её траектории в области B, благодаря которому она не попадает на детектор. Изменяя частоту поля и измеряя изменение потока частиц, попадающих на детектор, определяют частоту, на которой происходит резонанс. Достигаемая в этом случае точность значительно выше, чем при статических измерениях. Отвлекаясь от деталей, следует подчеркнуть следующие важные особенности метода.

1) Обнаружение резонанса обусловлено изменением траектории частицы, которая совершает переход (переворачивание спина), в результате чего поток частиц, попадающих на детектор, изменяется. Каждая частица, попадающая на детектор, освобождает энергию значительно большую, чем энергия магнитного перехода, благодаря которому частица минует детектор. Мы будем называть такой метод обнаружения «триггерным» детектированием. Он может обладать очень высокой чувствительностью (особенно в случае радиоактивных частиц), что позволяет использовать пучки малых интенсивностей.

2) Столкновения между частицами в пучках могут быть сделаны очень редкими, а взаимодействие очень слабым. Каждый атом или молекула ведёт себя практически как изолированная система.

3) Переход частицы обнаруживается независимо от того, приобретает ли она маг-

нитную энергию или отдаёт. Эффекты поглощения и индуцированного излучения складываются, поэтому нет необходимости в различной населённости состояний частицы. Можно применять неполяризованные пучки. Как будет показано ниже, такая возможность является исключительной особенностью «резонансного» эксперимента.

4) Индуцированные радиочастотным полем переходы являются магнитными дипольными переходами.

Были также проделаны эксперименты с молекулярными пучками, основанные на электрическом, а не на магнитном резонансе. Принципиально они аналогичны вышеописанному, за исключением того, что везде слово «магнитный» нужно заменить словом «электрический».

б. Измерение магнитного момента нейтрона

В основу метода измерения положена зависимость коэффициента поглощения пучка поляризованных нейтронов ферромагнитным образцом от угла между направлением поляризации и вектором намагниченности ферромагнетика. Пучок нейтронов проходит через две железные пластинки, намагниченные до насыщения вдоль оси OZ, перпендикулярной направлению распространения пучка OX. После прохождения первой (поляризующей) пластинки пучок нейтронов частично поляризуется, так как поглощение зависит от направления спина. В более позднем варианте эксперимента использовалось отражение неполяризованного пучка от магнитного монокристаллического зеркала и достигнута большая степень поляризации. Если в пространстве между двумя пластинками существует поле H_0, перпендикулярное намагниченности и направлению пучка, то спин нейтрона, который находится в этом поле, в течение времени t повернётся, прецессируя вокруг поля, на угол $\alpha = \omega t$, пропорциональный как магнитному моменту нейтрона, так и величине поля. Интенсивность пучка, проходящего через вторую (анализирующую) пластинку, будет периодической функцией поля H_0 с периодом $2\pi/\omega$, по которому в принципе можно вычислить магнитный момент нейтрона. Точность описанного метода весьма невелика.

В значительно более точном «резонансном» варианте эксперимента [4] в пространстве между поляризатором и анализатором создаётся поле H_0, не перпендикулярное, а параллельное их намагниченности, благодаря чему оно не влияет на прохождение нейтронов через анализатор. Небольшое радиочастотное поле H_1, перпендикулярное H_0, изменяет поляризацию пучка, вызывая переходы между состояниями нейтрона $I_z = \pm{}^1\!/_2$. Резонанс обнаруживается по изменению интенсивности проходящего пучка. Из четырёх особенностей (1) – (4) предыдущего метода изменяется только третья (3). Для обнаружения резонанса необходимо существование разности населённостей состояний $I_z = \pm{}^1\!/_2$.

в. Тонкая структура атома водорода [5]

Из теории электрона Дирака следует, что энергия уровней атома водорода $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ одинакова. В эксперименте, который будет описан ниже, измеряется расщепление этих уровней, обусловленное взаимодействием связанного электрона с полем излучения.

Атомы водорода в пучке возбуждаются за счёт электронных столкновений и переходят в состояния $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$. Из состояния $2p_{1/2}$ атомы очень быстро (10^{-9} *сек*) возвращаются в основное состояние $1s_{1/2}$ с испусканием света, так что пучок практически содержит атомы только в состояниях $1s_{1/2}$ (основное) и $2s_{1/2}$ (метастабильное). Затем пучок попадает на детектор, чувствительный к возбуждённым атомам $2s_{1/2}$, но нечувствительный к атомам в основном состоянии. Возбуждённые атомы теряют

энергию возбуждения $E(2s_{1/2}) - E(1s_{1/2})$, передавая её вторичным электронам, вылетающим из детектора. Наложенное на пучок радиочастотное поле частоты $\Delta E/h$ переводит атомы из метастабильного состояния $2s_{1/2}$ в состояние $2p_{1/2}$, из которого они немедленно вернутся в основное состояние раньше, чем достигнут детектора. Резонанс обнаруживается по уменьшению тока вторичных электронов. Этот эксперимент отличается от опыта Раби следующими особенностями:

1) Необходимо различие населённостей двух состояний, связанных радиочастотными переходами. Оно существует благодаря очень короткому времени жизни состояния $2p_{1/2}$.

2) Этот переход является электрическим дипольным.

Легко представить эксперимент, относящийся к описанному выше так же, как эксперимент Штерна и Герлаха относится к опыту Раби. Внешнее постоянное электрическое поле будет смешивать состояния $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ в пропорции, которая зависит известным образом от расстояния Δ между ними. Атомы, находящиеся в состоянии $2s_{1/2}$ и частично в состоянии $2p_{1/2}$, имеют конечную вероятность возвращения в основное состояние с испусканием раньше, чем достигнут детектора. Зная время, проводимое каждым атомом в пучке, время жизни состояния $2p_{1/2}$ и напряжённость внешнего электрического поля, можно в принципе (хотя это безнадёжно практически) определить Δ, измерив уменьшение тока вторичных электронов как функцию внешнего поля.

Такой метод детектирования резонанса, предложенный Лэмбом, неприменим к измерению тонкой структуры $E(3s_{1/2}) - E(3p_{1/2})$ водорода, ибо, если для состояния $2s_{1/2}$ время жизни равно $^1/_7$ *сек*, то состояние $3s_{1/2}$ имеет время жизни $1,6 \cdot 10^{-7}$ *сек* относительно перехода в состояние $2p$ с испусканием H_α-линии. Атомы в состояниях $3p$ со временем жизни $5,4 \cdot 10^{-9}$ *сек* и менее населённых, чем состояния $3s_{1/2}$, могут высвечиваться либо с испусканием H_α-кванта при переходе в состояние $2s$, либо с испусканием L_3-линии при переходе в состояние $1s$ (отношение вероятностей 1 : 7,5). Резонансные переходы, выравнивающие населённости состояний $3s$ и $3p$, будут приводить к уменьшению интенсивности H_α-линии, что может быть использовано для обнаружения радиочастотного резонанса [6].

г. Тонкая структура позитрония [7]

Основное состояние позитрония, т. е. системы, состоящей из связанных электрона и позитрона, имеет тонкую структуру; Δ — расщепление между нижним синглетным состоянием ^1S и высшим триплетным состоянием ^3S. Каждое состояние имеет ограниченное время жизни по отношению к аннигиляции электрона и позитрона с образованием γ-излучения. Все эксперименты, имеющие целью измерить Δ, основаны на том, что позитроний в синглетном состоянии распадается на два фотона с обратным временем жизни $1/\tau_s = \lambda_s \approx 8 \cdot 10^9$ *сек*$^{-1}$, тогда как, согласно правилу отбора, позитроний в триплетном состоянии распадается на три фотона со скоростью $1/\tau_t = \lambda_t \approx 7 \cdot 10^6$ *сек*$^{-1}$, т. е. в 1000 раз медленнее.

В «нерезонансном» методе постоянное поле H_0 перемешивает (в отношении, пропорциональном $1/\Delta$) синглетное состояние с состоянием $S_z = 0$ триплета, которое, становясь отчасти синглетным, приобретает конечную вероятность по отношению к распаду позитрония в этом состоянии на два фотона. Величина Δ была определена по увеличению скорости распада позитрония на два фотона в зависимости от внешнего поля.

Индуцируя переходы между синглетным и триплетным состояниями радиочастотным полем с частотой Δ/h и детектируя резонанс как увеличение числа двухфотон-

ных распадов, можно было бы непосредственно измерить Δ резонансным методом. Однако получить значительную мощность на частоте $\Delta/h \sim 10^5$ *МГц* трудно. По этой причине на систему накладывается магнитное поле H_0 и индуцируются переходы на значительно меньшей частоте между подуровнем триплета с $S_z = 0$ и двумя подуровнями с $S_z = \pm 1$. Внешнее поле H_0 вызывает перемешивание синглетного состояния с состоянием триплета $S_z = 0$, которое в этом случае имеет конечную вероятность по отношению к распаду на два фотона. С другой стороны, подуровни триплета $S_z = \pm 1$ остаются чистыми, и позитроний в этих состояниях может распадаться только на три фотона. Резонанс обнаруживается по увеличению числа двухфотонных распадов, и поскольку резонансная частота является известной функцией Δ и H_0, то оказывается возможным вычислить величину Δ. В этом случае точность значительно выше, чем в «нерезонансном» методе.

Все характерные черты аналогичны особенностям (1) – (3) в эксперименте Лэмба; однако (4) отличается, ибо переходы в позитронии не электрические, а дипольные магнитные.

Заметим, что резонансный эксперимент с позитронием относится к эксперименту Лэмба так же, как нерезонансный опыт относится к гипотетическому эксперименту Лэмба во внешнем постоянном электрическом поле.

д. Магнитный момент μ-мезона

После того как выяснилось, что несохранение чётности при распаде $\pi \to \mu + \nu$ приводит к высокой степени поляризации в пучке μ-мезонов, вылетающем из циклотрона, стало возможным измерение магнитного момента μ-мезона (спин $1/2$). Вследствие упомянутой поляризации угловое распределение электронов, образующихся при распаде $\mu = e + \nu + \bar{\nu}$, весьма анизотропно, так как направление движения электронов сильно коррелировано с направлением спина μ-мезона.

В первоначальном статическом эксперименте скорость счёта электронов в данном направлении была периодической функцией напряжённости внешнего поля (перпендикулярного начальной поляризации пучка), вокруг которого прецессировали спины μ-мезонов [8]. Зная период прецессии, можно было определить магнитный момент μ-мезона.

В резонансном эксперименте постоянное магнитное поле накладывается параллельно вектору начальной поляризации μ-мезона, и переориентация спина μ-мезона радиочастотным полем обнаруживается по изменению скорости счёта в данном направлении. Точность этого измерения была достаточной для того, чтобы основной ограничение при оценке аномального магнитного момента μ-мезона было обусловлено недостаточно точным знанием его массы.

«Триггерное» детектирование, отсутствие взаимодействия между очень малым числом μ-мезонов, находящихся в образце в данный момент времени, разница населённостей, обусловленная несохранением чётности, и магнитный дипольный характер перехода являются характерными особенностями этого эксперимента. Отличие от экспериментов, описанных выше, заключается в том, что рассматриваемый эксперимент проводится в массе вещества, где μ-мезон тормозится, и взаимодействие его спина с окружением не всегда оказывается пренебрежимым. Такой вывод подтверждается тем, что в некоторых средах наблюдается значительная деполяризация μ-мезонов, проявляющаяся в уменьшении анизотропии электронов распада.

е. Оптические методы детектирования резонанса [9]

Поляризованный свет от газоразрядной лампы освещает камеру поглощения, заполненную таким же газом при низком давлении. Если атомы в камере, возбуждённые при поглощении падающего света, имеют отличный от нуля момент, то их различные магнитные подуровни будут неодинаково населены и излучённый возбуждёнными атомами свет будет поляризован. Зеемановское расщепление этих подуровней во внешнем магнитном поле может быть измерено в резонансном эксперименте, когда радиочастотные переходы между магнитными подуровнями выравнивают их населённости, а резонанс детектируется по сопутствующему изменению поляризации рассеянного света. Это также детектирование «триггерного» типа.

Если атомы в основном состоянии в камере обладают конечным полным моментом, включая спин ядра, то легко видеть, что магнитные подуровни основного состояния также оказываются неравнонаселёнными, ибо правила отбора для возбуждения поляризованным светом и спонтанного перехода в основное состояние различны. Такой метод поляризации основного состояния получил название оптической подкачки [9]. Выравнивание населённостей резонансным радиочастотным полем также можно обнаружить по изменению рассеянного поляризованного света или даже проще по изменению коэффициента поглощения падающего поляризованного света. Чистый ядерный магнитный резонанс атомов изотопа ртути Hg^{201}, которые в основном состоянии обладают только ядерными моментами, впервые был обнаружен именно таким методом [10].

Интересным развитием рассматриваемых экспериментов является поляризация различных сортов атомов или даже свободных электронов, находящихся в камере, посредством обменных столкновений с атомами, поляризованными оптической подкачкой. Так, атомы водорода были поляризованы столкновениями с оптически «подкачанными» атомами натрия. Использовалось резонансное радиочастотное поле, дезориентирующее атомы водорода, которые в свою очередь через обменные столкновения дезориентировали атомы натрия. Таким образом, резонансный переход атомов водорода можно было обнаружить по изменению поляризации света, рассеянного возбуждёнными атомами натрия.

ж. Возмущённые угловые корреляции

Принцип измерения ядерных магнитных моментов в возбуждённых состояниях ядра аналогичен принципу, только что описанному для атомов. Угловая корреляция, существующая между двумя каскадами излучения, испущенного ядром, может проявляться в виде анизотропного распределения вторичного излучения, причиной которого служит неравенство населённостей магнитных подуровней промежуточного ядра. Упомянутое неравенство существует благодаря тому, что направление испускания первичного излучения, выбранное в качестве направления квантования для определения магнитных подуровней промежуточного ядра, является для последнего выделенным направлением в пространстве. В постоянном поле H_0 магнитный момент промежуточного ядра прецессирует с частотой, пропорциональной μH_0, и, таким образом, приводит к анизотропии углового распределения вторичного излучения. Этим способом были измерены несколько ядерных моментов (возбуждённые состояния Cd^{111} и Pb^{204}).

В резонансном методе поле H_0, приложенное вдоль направления первичного излучения, не нарушает угловой корреляции, однако наложение малого радиочастотного поля H_1, перпендикулярного H_0, нарушает её, если резонансная частота выбрана правильно. Ко времени написания настоящей книги этот эксперимент ещё не завершился

успехом по причинам, которые будут изложены ниже.

Сходство между этими измерениями ядерных моментов и измерением магнитного момента μ-мезона очевидно. В частности, хотя взаимодействия между различными радиоактивными ядрами, немногочисленными и далёкими друг от друга, незначительны, влияние окружения на поведение спинов ядер может оказаться существенным.

Статический метод был также применён для измерения магнитных моментов ядер в возбуждённых состояниях, образующихся при кулоновском возбуждении и возвращающихся в основное состояние с испусканием γ-излучения. Анизотропия γ-излучения определяется относительно первоначального направления движения заряженной частицы.

На этом мы закончим обзор резонансных экспериментов, использующих «триггерное » детектирование. Он далеко не полный, так как даже а настоящее время его можно было бы расширить целым рядом примеров, число которых со временем будет увеличиваться. Ко всему сказанному выше можно сделать следующие замечания.

Вследствие высокой чувствительности «триггерных» методов детектирования число изучаемых элементарных систем (атомов, молекул или ядер) обычно очень мало по сравнению с обычными плотностями атомов в веществе, а поэтому взаимодействия между этими системами пренебрежимо малы. За исключением экспериментов с μ-мезонами и с возмущёнными угловыми корреляциями, влиянием окружения также можно пренебрегать, и каждый атом, молекула или ядро практически является изолированной системой.

Разность населённостей, необходимая для обнаружения резонанса в каждом из описанных выше экспериментов (за исключением метода Раби), определяется либо геометрической особенностью эксперимента (например, наличием преимущественного направления распространения или поляризации, связанного со способом «приготовления» изучаемой системы), либо динамической особенностью (например, сильно отличающимися временами жизни двух состояний, между которыми происходит резонансный переход). Другая общая черта, характерная для большинства рассмотренных систем, заключается в существовании особого времени τ, в течение которого можно вызывать резонансный переход. Чтобы его можно было обнаружить, вероятность перехода за единицу времени W не должна быть малой по сравнению с $1/\tau$.

Время τ в экспериментах Раби, Альвареца, Блоха и Лэмба (на уровнях $2s$ в последнем случае) является временем прохождения пучком молекул, нейтронов или атомов области радиочастотного поля. Это время жизни триплетного состояния позитрония, μ-мезона, возбуждённых состояний атомов в других экспериментах. Таким характеристическим временем будет время жизни промежуточного ядерного состояния при возмущённых угловых корреляциях. Недостаточное число «резонансных» экспериментов с возбуждёнными ядрами вызвано отсутствием промежуточных ядерных состояний с временами жизни, достаточно большими для того, чтобы можно было получить заметное число радиочастотных переходов между их подуровнями, но достаточно короткими для того, чтобы можно было использовать обычные методы совпадений. Наконец, отметим большое разнообразие методов «приготовления» системы для наблюдения резонанса и обнаружения последнего, причём в каждом методе используются индивидуальные особенности изучаемой системы. Этому необходимо противопоставить универсальность электромагнитных методов обнаружения резонанса, которые будут теперь рассмотрены.

§ 4. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

а. Принцип метода

В методе ядерного резонанса, разработанном независимо друг от друга двумя исследовательскими группами, соответственно возглавлявшимися Блохом [11] и Парселлом [12], обнаружение прохождения через резонанс основано на изменении, происходящем при резонансе в самом электромагнитном устройстве, которое вызывает изучаемые резонансные переходы. Эти явления были описаны несколькими способами, но ни одному из них нельзя отдать предпочтения. Согласно принятой в настоящее время точке зрения, самое простое описание явления (применяемое в основном Парселлом и его сотрудниками) основывается на том, что система ядерных спинов поглощает электромагнитную энергию, излучаемую радиочастотным генератором. Поскольку, как будет показано в гл. II и III, это поглощение пропорционально электромагнитной энергии, локализованной в резонаторе, катушке или полости, в которых создаётся поле, вызывающее переходы, то ядерное магнитное поглощение можно рассматривать как дополнительную нагрузку или как изменение добротности Q резонансной цепи возбуждающей системы. Более подробно этот вопрос рассмотрен в гл. III. Электромагнитное обнаружение резонанса имеет важные следствия.

Недостаточная чувствительность электромагнитных способов обнаружения резонанса обусловлена тем, что регистрируется непосредственно энергия индуцированных переходов, которая не усиливается каким-либо «триггерным» эффектом, в результате необходимо наличие большого числа ядерных моментов (10^{18} или более). Это в свою очередь заставляет применять образцы с достаточной концентрацией частиц: твёрдые тела, жидкости или газы при значительном давлении. Тогда спины ядер при отсутствии резонанса, вообще говоря, будут находиться в тепловом равновесии со своим окружением или «решёткой». При таких условиях распределение населённостей энергетических уровней E_m ядер пропорционально $\exp(-E_m/kT)$, где T — температура решётки. Благодаря неравенству населённостей поглощение оказывается бóльшим, чем индуцированное излучение, что приводит к чистому поглощению системой спинов электромагнитной энергии, поступающей от радиочастотного генератора. В противоположность другим резонансным экспериментам на концентрированных образцах (как, например, измерение магнитного момента μ-мезона) для электромагнитных методов обнаружения резонанса существенна связь спинов с решёткой, что приводит к небольшому, но в некоторой степени неприятному последствию, а именно к возникновению весьма важной проблемы спин-решёточной релаксации, т. е. механизма, посредством которого ядерные спины «информируются» о температуре решётки и приходят с ней в тепловое равновесие.

Хотя одна постоянная времени не всегда достаточно хорошо описывает установление теплового равновесия ядерных спинов с решёткой, такая постоянная обычно вводится по крайней мере для того, чтобы определить временный масштаб процесса. Она получила название спин-решёточного времени релаксации T_1.

Одна из главных задач ядерного магнетизма состоит в изучении механизмов релаксации и вычислении времён релаксации. Этому вопросу будет посвящена значительная часть настоящей книги.

Эксперименты по наблюдению ядерного резонанса стационарными методами можно интерпретировать, рассматривая два конкурирующих процесса: релаксацию, которая стремится установить больцмановское распределение населённостей, и действие электромагнитного поля, которое стремится нарушить его. Другой (в некоторых случаях более наглядный) способ рассмотрения явления ядерного резонанса состоит в

описании его как вынужденной прецессии вектора ядерной намагниченности во внешнем радиочастотном поле. Прецессия наводит в приёмной катушке поддающуюся измерению электродвижущую силу.

Указанный способ описания будет развит более подробно в гл. III.

Большие концентрации ядер и малые расстояния между ядерными спинами в веществе приводят как следствие к существованию относительно сильных спин-спиновых взаимодействий. особенно важными они оказываются в твёрдых телах, в жидкостях их эффективность значительно меньше, как будет подробно показано ниже, за счёт быстрого относительного движения ядер.

Упомянутые взаимодействия в твёрдых телах приводят к двум следствиям. Во-первых, происходит уширение резонансных линий, так как каждый спин в этом случае «чувствует», кроме внешнего поля, ещё и малое локальное поле, созданное соседними ядрами, различное для разных спинов образца. Важной задачей ядерного магнетизма является вычисление результирующей формы линий. Во-вторых, сильная связь между спинами способствует быстрому обмену энергией между ними, приводящему (при условиях, которые будут подробно обсуждены ниже) к установлению теплового равновесия внутри самой ядерной системы спинов за время, значительно меньшее T_1, и при температуре, которая может весьма отличаться от температуры решётки. Это время, названное временем спин-спиновой релаксации, обозначается в литературе символом T_2.

б. Дальнейшее развитие методов

Метод магнитного резонанса, описанный выше в общих чертах, получил к настоящему времени значительное развитие. Широко применялись различные нестационарные методы, в которых изучалось поведение спинов, не находящихся в равновесии с решёткой. Были предложены методы динамической поляризации, позволяющие увеличить во много раз разность населённостей между двумя уровнями по сравнению с равновесной. Появились методы двойного резонанса, в которых переход, вызванный на определённой частоте, обнаруживается по его влиянию (например, через спин-спиновое взаимодействие) на другой переход, который наблюдается обычным способом и, таким образом, используется в качестве индикатора первого перехода.

Уместно также отметить, что применение электромагнитных методов обнаружения резонанса не обязательно требует большой концентрации магнитных моментов в образцах, в которых ядерная поляризация определяется температурой решётки. Так, электромагнитные методы могут быть применены по крайней мере для наблюдения электронного магнитного резонанса в парах Rb^{87}, поляризованных оптической подкачкой [13]. С другой стороны, возможно применение других способов обнаружения резонанса ядерных спинов, находящихся в массе плотного вещества. Давным-давно высказывалось никем не проверенное предположение [14] о возможности обнаружения прохождения через резонанс по повышению температуры образца, вызванному внезапным увеличением поглощения электромагнитной энергии ядерными спинами. Совсем недавно было предложено [15] обнаруживать ядерный резонанс радиоактивных ядер, ориентированных при очень низких температурах, достигнутых с помощью адиабатического размагничивания, по нарушению анизотропии испускаемого γ-излучения радиочастотным полем, выравнивающим населённости состояний ориентированных ядер. Попытка проверить этот метод на опыте окончилась неудачей.

Первый успешный эксперимент такого рода [16], основанный на применении динамической поляризации ядер, был проведён при температуре $1,5^\circ$ K, при которой, если не ядерное, так электронное расщепление сравнимо с kT. Возбуждая запрещён-

ный переход в спектре радиоактивного Co^{60}, удалось получить значительное увеличение ориентации ядер Co^{60}, которая регистрировалась по появлению (а не нарушению) анизотропии γ-излучения; механизм явления будет рассмотрен позднее. Значение частоты, на которой появляется указанный эффект, определяет величину расщепления возбуждаемого перехода. Другие эксперименты описанного типа были выполнены на радиоактивных P^{32}, As^{76} и Sb^{122}, внедрённых в кремний. Хотя нельзя утверждать, что в рассматриваемых экспериментах спины находятся в равновесии с решёткой, однако наличие теплового контакта между системой возбуждённых спинов и решёткой в течение опыта или до его начала является существенным моментом, и в этом отношении динамическая поляризация глубоко отличается от других способов поляризации, описанных в § 3.

До сих пор мы не уделяли никакого внимания другой важной характеристике ядер, связанной с пространственной ориентацией ядерных спинов, а именно ядерному квадрупольному моменту, который характеризует степень отклонения распределения электрического заряда внутри ядра от сферической симметрии. Более точное математическое определение ядерного квадрупольного момента дано в гл. VI. В неоднородном электрическом поле с симметрией ниже кубической, которая существует в некоторых кристаллах или молекулах, ядерный квадрупольный момент имеет энергетические состояния, соответствующие различным ориентациям спина ядра относительно осей симметрии локального электрического поля. Расстояния между этими уровнями лежат в диапазоне от долей мегагерца до нескольких сотен и в некоторых случаях даже до нескольких тысяч мегагерц в зависимости от ядра и природы образца. Переходы между указанными уровнями, вызванные радиочастотным магнитным полем, обнаруживаются обычными электромагнитными методами [17]. Описанному явлению дано название чисто квадрупольного резонанса, однако оно является неудачным, так как индуцированные переходы имеют магнитный дипольный характер благодаря взаимодействию радиочастотного магнитного поля с магнитным моментом ядра. На самом деле, когда образец, содержащий ядра с квадрупольными моментами, находится во внешнем магнитном поле, существует непрерывный ряд состояний, лежащих между чисто зеемановским резонансом (когда симметрия локального электрического поля кубическая и выше) и так называемым чисто квадрупольным резонансом (когда внешнее магнитное поле исчезающе мало). Относительно последнего нельзя сказать ничего особенного, за исключением возможности получения в этом случае острых линий в поликристаллических образцах.

Существование квадрупольных моментов позволило индуцировать электрические квадрупольные переходы между спиновыми энергетическими уровнями ядер [18]. Простая оценка порядка величины показывает, что поля, создаваемые в образце внешними проводниками, слишком однородны для этой цели. Необходимые градиенты поля могут быть получены за счёт периодического движения ионных зарядов внутри образца при помощи акустических колебаний, возбуждённых внешним генератором. Обнаружить резонанс можно либо непосредственно методами магнитного резонанса по уменьшению неравенства населённостей, возникающему в результате акустического облучения, либо даже (как это сделано в последних экспериментах) по прямому поглощению ядерными спинами акустической энергии, проявляющемуся в виде дополнительной нагрузки на ультразвуковой генератор.

Мы закончим этот обзор различных способов обнаружения ядерного резонанса в плотном веществе замечанием, что для этой цели с большой пользой могли бы применяться даже статические проявления ядерного магнетизма. Крутящий момент, действующий на ядерную намагниченность образца, подвешенного в неоднородном

магнитном поле, может быть изменён путём нарушения этой намагниченности наложением насыщающего радиочастотного поля. Это изменение, отделённое таким образом от значительно большего крутящего момента, действующего на образец благодаря диамагнитной намагниченности электронов, позволяет обнаружить ядерный резонанс.

Различные видоизменения метода представляют интерес для изучения других случаев, включая наличие большого электрического квадрупольного расщепления в монокристаллах. В этом последнем случае насыщение одного перехода спектра могло бы привести к большому *увеличению* магнитного момента образца вдоль кристаллической оси, а не вдоль внешнего поля, приводя к отклонению даже в *однородном* поле, что является желательным условием всякого резонансного эксперимента.

ГЛАВА II
ДВИЖЕНИЕ СВОБОДНЫХ СПИНОВ

Основная задача ядерного магнетизма состоит в описании поведения свободного спина в однородном магнитном поле. Свободный спин представляет собой систему, обладающую механическим $\mathbf{I}\hbar$ и магнитным $\mathbf{M} = \gamma\hbar\mathbf{I}$ моментами. Эта задача будет рассмотрена сначала классическими, а затем квантовомеханическими методами.

§ 1. КЛАССИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Согласно классической теории электромагнетизма, на магнитный момент $\mathbf{M}$, находящийся в поле $\mathbf{H}$, действует вращательный момент $\mathbf{C} = [\mathbf{M}\times\mathbf{H}]$, равный скорости изменения $\hbar(d\mathbf{I}/dt)$ соответствующего механического момента. Поскольку $\mathbf{M} = \gamma\hbar\mathbf{I}$, движение магнитного момента описывается уравнением

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M}\times\mathbf{H}]. \qquad \text{(II.1)}$$

Для решения последнего удобно перейти к вращающейся системе координат, использование которой в теории магнитного резонанса оказывается очень полезным. Пусть S' — система координат, вращающая по отношению к лабораторной системе координат S с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}$. Известно, что производная $d\mathbf{A}/dt$ любого зависящего от времени вектора $\mathbf{A}(t)$, вычисленная в лабораторной системе координат S, и его же производная $\partial\mathbf{A}/\partial t$, вычисленная в подвижной системе координат S', связаны соотношением

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + \left[\boldsymbol{\omega}\times\mathbf{A}\right]. \qquad \text{(II.2)}$$

Комбинируя (II.1) и (II.2),получаем, что движение магнитного момента во вращающейся системе координат описывается уравнением:

$$\frac{\partial\mathbf{M}}{\partial t} = \gamma\left[\mathbf{M}\times\left(\mathbf{H}+\frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}\right)\right]. \qquad \text{(II.3)}$$

Оно имеет такой же вид, что и уравнение (II.1). Если заменить магнитное поле $\mathbf{H}$ в (II.3) на эффективное поле $\mathbf{H}_e = \mathbf{H} + (\boldsymbol{\omega}/\gamma)$, равное сумме внешнего поля $\mathbf{H}$ и некоторого фиктивного поля $\mathbf{H}_f = +(\boldsymbol{\omega}/\gamma)$, то уравнение (II.3) совпадает с (II.1).

Рассмотрим вначале постоянное во времени поле $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0$. Если угловую частоту вращающейся системы координат выбрать равной $\boldsymbol{\omega} = -\gamma\mathbf{H}_0$, то эффективное поле $\mathbf{H}_e$ будет равно нулю. В этой системе координат $\partial\mathbf{M}/\partial t = 0$, и вектор магнитного момента оказывается неподвижным. Следовательно, по отношению к лабораторной системе координат он прецессирует с угловой частотой $\omega_0 = -\gamma H_0$, которая называется ларморовской частотой прецессии спина во внешнем поле $\mathbf{H}_0$. Величина H_0 всегда положительна, а γ может быть как положительным, так и отрицательным. Измеряя ларморовскую частоту при известном поле H_0, можно определить значение γ, или наоборот.

Выберем единичный вектор $\mathbf{k}$ оси z в лабораторной системе координат параллельным $\mathbf{H}_0$ и предположим, что общее поле $\mathbf{H}$ представляет собой сумму постоянного

поля $\mathbf{H}_0 = H_0\mathbf{k} = -(\omega_0/\gamma)\mathbf{k}$ и поля $\mathbf{H}_1$, перпендикулярного $\mathbf{H}_0$ и вращающегося вокруг него с угловой частотой ω. Если единичный вектор $\mathbf{i}$ оси x во вращающейся системе координат S' направлен вдоль поля $\mathbf{H}_1$, то эффективное поле $\mathbf{H}_e$ в системе S' постоянно и определяется выражением

$$\mathbf{H}_e = \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right)\mathbf{k} + H_1\mathbf{i}. \tag{II.4}$$

Пусть $\omega_1 = -\gamma H_1$, причём величина H_1 положительна, и ω_1 имеет тот же знак, что и $-\gamma$.

Величина эффективного поля $\mathbf{H}_e$ определяется выражением

$$H_e = \sqrt{\left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + H_1^2} = -\frac{a}{\gamma}, \tag{II.5}$$

где

$$a = -\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}\,\frac{\gamma}{|\gamma|}. \tag{II.5a}$$

Значение угла θ между векторами $\mathbf{H}_e$ и $\mathbf{H}_0$, изменяющегося от 0 до π, однозначно определяется равенствами

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{H_1}{H_0 + \dfrac{\omega}{\gamma}} = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega},$$
$$\sin\theta = \frac{\omega_1}{a}, \quad \cos\theta = \frac{\omega_0 - \omega}{a}. \tag{II.6}$$

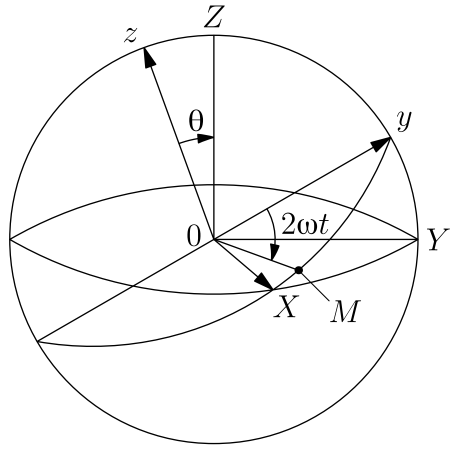
Во вращающейся системе координат S' движение магнитного момента $\mathbf{M}$ представляет собой ларморовскую прецессию вокруг направления эффективного поля $\mathbf{H}_e$ с угловой частотой $a = -\gamma H_e$. Его движение в лабораторной системе координат является сочетанием этой прецессии с вращением S' относительно S вокруг $\mathbf{H}_0$ с частотой ω.

Если в момент времени $t = 0$ магнитный момент ориентирован вдоль $\mathbf{H}_0$, то в момент времени t угол α между ними будет определяться равенствами

$$\cos\alpha = \cos^2\theta + \sin^2\theta\cos at = 1 - 2\sin^2\theta\sin^2\frac{1}{2}at. \tag{II.7}$$

До сих пор не было сделано никаких предположений об относительной величине H_0 и H_1. Практически H_1 часто оказывается гораздо меньше H_0. Тогда из (II.6) и (II.7) видно, что θ и, следовательно, α остаются очень малыми до тех пор, пока разность $|\omega - \omega_0|$ не станет сравнимой с $|\omega_1|$. Это и есть явление резонанса. Вращающееся поле H_1, малое по сравнению с постоянным полем H_0, может заметно переориентировать магнитный момент только в том случае, если его частота вращения ω близка к ларморовской частоте ω_0. Ширина резонанса, т. е. значение разности $|\omega - \omega_0|$, при уменьшении которой эффект становится заметным, имеет порядок ω_1.

Прежде чем переходить к квантовомеханическому рассмотрению задачи, нужно отметить, что на практике обычно применяется не вращающееся, а осциллирующее поле. Линейно поляризованное поле $2H_1\cos\omega t$ может рассматриваться как суперпозиция двух полей амплитуды H_1, вращающихся в противоположных направлениях с угловыми частотами $\pm\omega$. Если $H_1 \ll H_0$, то влияние вращающегося поля на магнитный момент пренебрежимо мало, до тех пор пока частота его вращения ω не станет



Фиг. 1. Схема, иллюстрирующая выбор системы координат.

близкой к частоте ларморовской прецессии ω_0. Но тогда влияние компоненты поля, вращающейся с частотой $-\omega$, т. е. отличающейся от резонансной на 2ω, настолько мало, что обычно не принимается во внимание.

Влияние поля, вращающегося в противоположную сторону, может быть учтено в самом первом приближении с помощью следующих элементарных рассуждений. Предположит, что компонента осциллирующего поля с частотой $-\omega$ настолько отлична от ω_0, что

$$|\omega_0 - (-\omega)| = |\omega_0 + \omega| \gg |\omega_1|.$$

Во вращающейся с частотой $-\omega$ системе координат внешнее поле H_0 и постоянная (в этой системе координат) компонента радиочастотного поля могут быть заменены большим эффективным постоянным полем (фиг. 1)

$$H_e = \frac{1}{|\gamma|}\sqrt{(\omega + \omega_0)^2 + \omega_1^2} = -\frac{\omega}{\gamma},$$

образующим с H_0 малый угол θ, причём $\operatorname{tg}\theta = \omega_1/(\omega_0 + \omega)$. В этой системе координат остающаяся вращающаяся компонента $+\omega$ представляет собой сумму трёх полей: осциллирующего поля, параллельного $\mathbf{H}_e$, с частотой 2ω и амплитудой $H_1 \sin\theta$, поля, вращающегося в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{H}_e$, с частотой 2ω и амплитудой $^1/_2\, H_1(1 + \cos\theta)$ и очень малого поля с амплитудой $^1/_2\, H_1(1 - \cos\theta)$, вращающегося с частотой -2ω. Если пренебречь влиянием поля, параллельного H_e, то резонансным условием для этих двух вращающихся компонент будет $\mathbf{\Omega}^2 = 4\omega^2$, или

$$(\omega - \omega_0)(3\omega + \omega_0) = \omega_1^2. \tag{II.8}$$

Одно из решений уравнения (II.8) для $\mathbf{\Omega} = +2\omega$ в первом приближении имеет вид

$$\omega = \omega_0 + \frac{\omega_1^2}{4\omega_0} = \omega_0\left[1 + \left(\frac{H_1}{2H_0}\right)^2\right]. \tag{II.9}$$

Относительный сдвиг резонансной частоты равен $(H_1/2H_0)^2$. Теоретически существование этого сдвига впервые было установлено в работе [1]. Вторым приближённым решением уравнения (II.3) будет

$$\mathbf{\Omega} = -2\omega, \text{ или } \omega \approx -\frac{1}{3}\,\omega_0. \tag{II.10}$$

Таким образом, имеется второй резонанс для частоты, равной приблизительно одной трети ларморовской частоты спина. Этот резонанс значительно слабее, чем основной, вследствие того, что величина вращающегося с частотой -2ω поля равна

$$H_1 \frac{1-\cos\theta}{2} \sim H_1 \frac{\theta^2}{4} \sim \frac{H_1}{4}\left(\frac{\omega_1}{\omega_0+\omega}\right)^2 \sim H_1\left(\frac{3H_1}{4H_0}\right)^2.$$

Более тщательный расчёт показывает, что существуют резонансы более высоких порядков для $|\omega_0/\omega| = 2n+1$, где n — любое целое число. Наличие этих дополнительных резонансов было показано теоретически [2] и обнаружено экспериментально [3] в опытах по оптической подкачке. Для отношений (H_1/H_0), обычно встречающихся в ядерном резонансе, эти эффекты очень малы, и в дальнейшем мы будем ими пренебрегать.

§ 2. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

В представлении Гейзенберга уравнение движения оператора механического момента $\hbar\mathbf{I}$ записывается следующим образом:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\mathbf{I}}{dt} = [\mathscr{H}, \mathbf{I}] = \big[-\gamma\hbar(\mathbf{H}\cdot\mathbf{I}), \mathbf{I}\big], \tag{II.11}$$

где $\mathscr{H} = -\gamma\hbar(\mathbf{H}\cdot\mathbf{I})$ — гамильтониан, описывающий взаимодействие спина с внешним полем. Для z-компоненты имеем

$$\frac{\hbar}{i}\frac{dI_z}{dt} = -\gamma\hbar\big(H_x[I_x, I_z] + H_y[I_y, I_z]\big) = \frac{\gamma\hbar}{i}(I_xH_y - I_yH_x) = \frac{\gamma\hbar}{i}\big[\mathbf{I}\times\mathbf{H}\big]_z. \tag{II.12}$$

Это уравнение имеет ту же форму, что и классическое уравнение (II.1).

Такое сходство даёт возможность сделать следующий вывод: среднее значение $\langle I_z\rangle$, вычисленное с помощью волновой функции свободного спина $\mathbf{I}$, также подчиняется классическому уравнению и, следовательно, может быть найдено классически.

Применим сначала этот результат к задаче о поведении спина $I = 1/2$ в магнитном поле, являющемся суммой постоянного поля H_0, направленного вдоль оси z, и поля H_1, вращающегося в плоскости xy. Пусть p_+ и p_- — вероятности нахождения спина соответственно в состояниях $I_z = +1/2$ и $I_z = -1/2$. Тогда $\langle I_z\rangle = 1/2(p_+ - p_-) = 1/2(1 - 2p_-)$. Если в момент времени $t = 0$ имеем $p_+ = 1$, $p_- = 0$, то в момент времени t значение $\langle I_z(t)\rangle$ будет равно $1/2\cos\alpha$, где α — угол, вычисленный классически по формуле (II.7), и, следовательно,

$$p_- = P(t) = \frac{1}{2}(1-\cos\alpha) = \sin^2\theta\sin^2\frac{1}{2}at = \frac{\omega_1^2}{a^2}\sin^2\frac{1}{2}at. \tag{II.13}$$

Это хорошо известная формула Раби для спина $1/2$ во вращающемся поле.

Из линейности уравнения (II.12) следует, что полный момент большого числа одинаковых невзаимодействующих спинов также подчиняется этому уравнению. Более того, когда составляющие момента количества движения, измеренные в единицах $\hbar$, являются большими числами, с ними можно обращаться как с классическими величинами. Отсюда следует, что классическое уравнение (II.1) описывает также поведение образца, содержащего большое число одинаковых спинов, при условии, что взаимодействием между ними можно пренебречь.

Теперь найдём явное решение уравнения Шредингера

$$
\begin{aligned}
i\dot{\psi} = \frac{\mathscr{H}}{\hbar}\psi = -\gamma\big[H_0 I_z + H_1(I_x\cos\omega t + I_y\sin\omega t)\big]\psi = \\
= \left[\omega_0 I_z + \frac{1}{2}\,\omega_1\big(I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t}\big)\right]\psi,
\end{aligned} \tag{II.14}
$$

описывающего движение спина I во вращающемся поле, где $I_\pm = I_x \pm iI_y$. Переход к вращающейся системе координат эквивалентен замене $\psi = U\psi_e = \exp(-i\omega I_z t)\psi_e$. Уравнение Шредингера в новой системе координат имеет вид

$$
i\dot{\psi}_e = \left(U^{-1}\frac{\mathscr{H}}{\hbar}U - iU^{-1}\dot{U}\right)\psi_e. \tag{II.15}
$$

Используя перестановочные соотношения, получаем

$$
\begin{aligned}
U^{-1}I_z U = e^{i\omega t I_z} I_z e^{-i\omega t I_z} = I_z, \\
e^{i\omega t I_z} I_+ e^{-i\omega t I_z} = e^{i\omega t} I_+, \\
e^{i\omega t I_z} I_- e^{-i\omega t I_z} = e^{-i\omega t} I_-, \\
U^{-1}\mathscr{H}U = \hbar(\omega_0 I_z + \omega_1 I_x)
\end{aligned} \tag{II.15a}
$$

и

$$
i\dot{\psi}_e = \big[(\omega_0 - \omega)I_z + \omega_1 I_x\big]\psi_e. \tag{II.16}
$$

Последнее уравнение сразу же интегрируется

$$
\psi_e = \exp\Big\{-i\big[(\omega_0 - \omega)I_z + \omega_1 I_x\big]t\Big\}\psi_e(0),
$$

где $\psi_e(0) = \psi(0)$

$$
\psi = \exp(-i\omega I_z t)\exp\big\{-ia(\mathbf{n}\cdot\mathbf{I})t\big\}\psi(0); \tag{II.17}
$$

при этом a определяется выражением (II.5а), а $\mathbf{n}$ — единичный вектор с компонентами: $n_z = \cos\theta$, $n_x = \sin\theta$, $n_y = 0$.

Из выражения (II.17) легко вычислить амплитуду вероятности $A_{m'm}$ и вероятность $P_{m'm} = |A_{m'm}|^2$ нахождения спина в состоянии m' в момент времени t при условии, что в момент $t = 0$ он находился в состоянии m

$$
A_{m'm} = \langle m'|\psi(t)|m\rangle = \big\langle m'\big|\exp(-i\omega I_z t)\exp\big\{-ia(\mathbf{n}\cdot\mathbf{I})t\big\}\big|m\big\rangle, \tag{II.18а}
$$

$$
P_{m'm} = \big|\big\langle m'\big|\exp\big\{-ia(\mathbf{n}\cdot\mathbf{I})t\big\}\big|m\big\rangle\big|^2. \tag{II.18б}
$$

Для спина $1/2$ значение $P_{m'm}$ легко найти. В этом случае $\mathbf{I} = 1/2\,\boldsymbol{\sigma}$, σ_x, σ_y, σ_z, — матрицы Паули, имеющие следующие свойства:

$$
\begin{gathered}
(\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})^{2p} = |\mathbf{n}|^{2p} = 1, \qquad (\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})^{2p+1} = (\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}), \\
\exp\big\{-ia(\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})t\big\} = \exp\left\{-\frac{1}{2}\,ia(\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})t\right\} = \cos\frac{1}{2}\,at - i(\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})\sin\frac{1}{2}\,at;
\end{gathered}
$$

следовательно,

$$
P_{-1/2,\,1/2} = \left|\left\langle -1/2\left|\cos\frac{1}{2}\,at - i\sin\frac{1}{2}\,at\,(\sigma_z\cos\theta + \sigma_x\sin\theta)\right|1/2\right\rangle\right|^2 = \sin^2\theta\sin^2\frac{1}{2}\,at. \tag{II.19}
$$

Эта формула аналогична выражению (II.13), уже выведенному полуклассическим способом. В общем случае $I > 1/2$ можно получить явное выражение для $A_{m'm}$, используя теорию неприводимых представлений группы вращений. Не воспроизводя длинных вычислений, приведём здесь окончательную формулу для $P_{m'm}$ [4]

$$P_{m'm} = \left(\cos\frac{1}{2}\alpha\right)^{4I}(I+m)!(I+m')!(I-m)!(I-m')!\times$$
$$\times\left[\sum_{\lambda=0}^{2I}(-1)^{\lambda}\frac{\left(\operatorname{tg}\frac{1}{2}\alpha\right)^{2\lambda-m+m'}}{\lambda!(\lambda-m+m')!(I+m-\lambda)!(I-m'-\lambda)!}\right]^2, \qquad \text{(II.19a)}$$

где

$$\sin^2\frac{1}{2}\alpha = \sin^2\theta\sin^2\frac{1}{2}at.$$

§ 3. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ СВОБОДНЫХ СПИНОВ. МАТРИЦА ПЛОТНОСТИ

Рассмотрим образец, содержащий большое число N одинаковых ядерных спинов (для простоты $i = 1/2$), который достаточно долго находился в постоянном магнитном поле H_0. Хорошо известно, что в этом случае макроскопическая ядерная намагниченность в направлении поля равна $M_z = M_0 = \chi_0 H_0$, где χ_0 — статическая ядерная восприимчивость, а $M_x = M_y = 0$. Выясним, можно ли получить эти результаты, описывая каждый ядерный спин одной и той же волновой функцией

$$\psi = a_1\xi + a_2\eta, \qquad \text{(II.20)}$$

где

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1,$$

а ξ и η — собственные волновые функции оператора i_z с собственными значениями $+1/2$ и $-1/2$. Легко найти, что

$$\begin{aligned}
&\frac{M_z}{\gamma\hbar} = \frac{M_0}{\gamma\hbar} = N\langle\psi|i_z|\psi\rangle = N\langle\psi|i_z|\psi\rangle = \frac{1}{2}\left(|a_1|^2 - |a_2|^2\right),\\
&\frac{M_+}{\gamma\hbar} = N\langle\psi|i_+|\psi\rangle = Na_1^*a_2,\\
&\frac{M_-}{\gamma\hbar} = Na_1a_2^*.
\end{aligned} \qquad \text{(II.21)}$$

Первое из уравнений (II.21) очевидно. Оно уже использовалось в настоящей главе. Величины $|a_1|^2$ и $|a_2|^2$ представляют собой вероятности p_+ и p_- нахождения каждого спина в состоянии $\pm 1/2$, или, как часто говорят, относительные населённости этих состояний. Из второго уравнения (II.21) следует, что (за исключением случая полной поляризации всех спинов образца, когда a_1 или a_2 равно нулю) намагниченность образца должна иметь составляющую в плоскости, перпендикулярной полю; это противоречит эксперименту.

Таким образом, предположение о том, что коэффициенты a_1 и a_2 одинаковы для всех спинов образца, несостоятельно. Поэтому следует предположить, что они различны для разных спинов и что усреднённое по всему образцу произведение $a_1^*a_2$

равно

$$\overline{a_1^* a_2} = \frac{1}{N} \sum_i a_1^{i*} a_2^i = 0.$$

Аналогичным образом для относительных населённостей двух уровней следует пользоваться средними значениями $\overline{|a_1|^2} = p_+$ и $\overline{|a_2|^2} = p_-$. Если теперь внезапно в момент времени $t = 0$ наложить вращающееся поле H_1, действующее до момента t, то коэффициенты $a_1(t)$ и $a_2(t)$ можно представить в виде линейных комбинаций $a_1(0)$ и $a_2(0)$, используя амплитуду вероятности (II.18а), и затем вычислить среднее $\overline{a_1^*(t) a_2(t)}$. С другой стороны, эта величина может быть найдена весьма простым способом, так как мы знаем из уравнений (II.1) характер изменения макроскопической намагниченности образца. Например, при резонансе, когда $\omega = \omega_0$, вектор магнитного момента повернётся к моменту t вокруг Oz на угол $\omega_0 t$ и за то же время вокруг оси Ox вращающейся системы координат на угол $\omega_1 t$. В результате найдём

$$M_z(t) = M_0 \cos \omega_1 t, \qquad M_+(t) = M_0 \sin(\omega_1 t) e^{i\omega_0 t}.$$

Сравнивая эти равенства с уравнениями (II.21), получаем

$$\begin{aligned} \overline{a_1^*(t) a_2(t)} &= \frac{1}{2}\Big(\overline{|a_1(0)|^2} - \overline{|a_2(0)|^2}\Big) \sin(\omega_1 t) e^{i\omega_0 t}, \\ \overline{|a_1(t)|^2 - |a_2(t)|^2} &= \big(|a_1(0)|^2 - |a_2(0)|^2\big) \cos \omega_1 t. \end{aligned} \tag{II.22}$$

Из этого очень простого примера следует, что описание ансамбля спинов i с помощью относительных населённостей $p_m = \overline{|a_m|^2}$ их энергетических уровней E_m в общем случае недостаточно и должно быть дополнено знанием перекрёстных произведений, таких, как $\overline{a_m a_{m'}^*}$.

Этот результат хорошо известен в квантовой статистике, где обычно вводят статистический оператор ϱ, представленный так называемой матрицей плотности с матричными элементами

$$\varrho_{mm'} = \langle m | \varrho | m' \rangle = \overline{a_m^* a_{m'}}. \tag{II.23}$$

Оператор ϱ содержит всю информацию, необходимую для описания статистического ансамбля одинаковых систем. В частности, ожидаемое значение любой наблюдаемой величины Q определяется уравнением

$$\langle Q \rangle = \mathrm{Sp}\{\varrho Q\}, \tag{II.24}$$

частным случаем которого являются уравнения (II.21).

Изменение ϱ со временем описывается уравнением

$$i\hbar \frac{d\varrho}{dt} = [\mathscr{H}, \varrho], \tag{II.25}$$

где $\mathscr{H}$ — гамильтониан отдельной системы. Оно очень похоже на уравнение движения Гейзенберга (отметим, однако, различие в знаке), и поэтому $\varrho(t)$ связано с $\varrho(0)$ соотношением

$$\varrho(t) = U(t) \varrho(0) U^{-1}(t), \tag{II.26}$$

где $U(t)$ — унитарный оператор. В случае не зависящего от времени гамильтониана величину U можно записать в виде

$$U = \exp\left(-i \frac{\mathscr{H}}{\hbar} t\right). \tag{II.26а}$$

На практике часто приходится сталкиваться с трудностью, заключающейся в том, что системы (здесь спины), образующие ансамбль, иногда статистически отличаются своими гамильтонианами, а также и своими волновыми функциями (коэффициенты a_m) при $t = 0$. Например, вследствие неизбежной неоднородности внешнего поля в пределах ансамбля ларморовские частоты всех спинов будут распределены в соответствующем интервале. В этом случае нужно подразделить статистический ансамбль на подансамбли, каждый из которых достаточно велик, т. е. содержит большое число отдельных систем (спинов), и в то же время достаточно мал, чтобы можно было пренебречь изменениями отдельных гамильтонианов внутри каждого из них.

Определим для каждого из подансамблей матрицы плотности $\varrho_i(t)$ и $\varrho_i(0)$, связанные между собой выражением

$$\varrho_i(t) = U_i(t)\varrho_i(0)U_i^{-1}(t), \tag{II.27}$$

и найдём среднюю матрицу плотности ϱ для всего ансамбля. Совершенно ясно, что определённые таким образом $\varrho(t)$ и $\varrho(0)$ не будут в общем случае связаны унитарным преобразованием.

Более подробное описание и обобщение свойств матрицы плотности будет сделано ниже.

В следующем параграфе мы сравним полученные до сих пор результаты с результатами обычной теории квантовых переходов, основанной на методе возмущений.

§ 4. СВЯЗЬ С МЕТОДОМ ВОЗМУЩЕНИЙ

В методе возмущений невозмущённый гамильтониан определяет взаимодействие спина с постоянным магнитным полем H_0

$$\mathscr{H}_0 = -\gamma\hbar H_0 I_z = \hbar\omega_0 I_z. \tag{II.28}$$

Взаимодействие этого спина с вращающимся полем $H_x = H_1 \cos\omega t$, $H_y = H_1 \sin\omega t$ описывается гамильтонианом возмущения

$$\mathscr{H}_1 = -\gamma\hbar(H_x I_x + H_y I_y) = -\frac{1}{2}\,\gamma\hbar H_1\big(I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t}\big). \tag{II.28a}$$

Собственные значения $\mathscr{H}_0$ равны $m\hbar\omega_0$, где целое или полуцелое m принимает $2I+1$ значений от $-I$ до $+I$. Благодаря свойствам операторов $I_\pm$ гамильтониан $\mathscr{H}_1$ имеет отличные от нуля матричные элементы только при переходах между такими состояниями, для которых m различаются на единицу. Из квантовой механики хорошо известно, что зависящее от времени возмущение с частотой ω может вызывать переходы между состояниями, разделёнными энергетическим интервалом $\Delta E = \hbar\omega_0$, только в том случае, если ω по величине близко к ω_0. Физически этот результат выражает сохранение энергии, ибо изменение энергии системы на $\hbar\omega_0$ компенсируется энергией поглощённого или испущенного фотона $\hbar\omega$. Если H_1 — вращающееся по кругу поле, то равенство $\omega = \omega_0$ должно выполняться с учётом направления вращения. В случае осциллирующего поля $2H_1\cos\omega t$ при условии $|\omega| = |\omega_0|$ необходимым направлением вращения обладает одна из двух вращающихся компонент этого поля.

Практически энергетические уровни E_a и E_b имеют определённую ширину, поэтому разность энергий $\Delta E = E_a - E_b = \hbar\omega_0$ относительно центрального значения $\Delta E^0 = \hbar\omega_0^0$ описывается функцией распределения $\varrho(\Delta E)$, причём $\int \varrho(\Delta E)\, d(\Delta E) = 1$. Вместо $\varrho(\Delta E)$ можно ввести функции распределения $g(\nu_0) = h\varrho(h\nu_0)$ или $f(\omega_0) = \hbar\varrho(\hbar\omega_0)$,

также нормированные согласно условиям $\int g(\nu_0)\,d\nu_0 = \int f(\omega_0)\,d\omega_0 = 1$. Тогда ширина функции распределения δ в единицах частоты ω_0 имеет порядок $f^{-1}(\omega_0)$. Вероятность перехода в единицу времени между двумя состояниями $|a\rangle$ и $|b\rangle$, индуцированного радиочастотным полем с частотой ω, определятся хорошо известной формулой

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle b|\mathscr{H}_1|a\rangle\right|^2 \varrho(\Delta E), \tag{II.29}$$

где принято $\Delta E = \hbar\omega$. Тогда, воспользовавшись (II.28) и (II.28a), найдём

$$W_{m,m-1} = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{\gamma^2\hbar^2}{4}H_1^2\left|\langle m|I_+|m-1\rangle\right|^2\frac{g(\nu)}{h} = \frac{1}{4}\,\omega_1^2(I+m)(I-m+1)g(\nu). \tag{II.30}$$

В частности, для спина $1/2$

$$W_{1/2\to -1/2} = W_{-1/2\to 1/2} = W = \frac{1}{4}\,\omega_1^2 g(\nu) = \frac{1}{2}\,\omega_1^2\pi f(\omega). \tag{II.30a}$$

Интересно сравнить точное решение (II.19) и (II.19a) с приближёнными решениями (II.30) и (II.30a). Для простоты проведём сравнение только для случая спина $1/2$. Согласно выражению (II.30a), спин, находящийся в момент $t = 0$ в состоянии $+1/2$, к моменту времени t должен иметь вероятность $P = Wt$ находиться в состоянии $-1/2$. Последнее выражение применимо по крайней мере для таких малых значений t, что $Wt \ll 1$, поскольку этот результат был получен в первом приближении теории возмущений. С другой стороны, точная формула (II.19) даёт при резонансе для малых значений t совершенно иной результат $P = 1/4\,\omega_1^2 t^2$. Таким образом, очень важно объяснить эти результаты и понять, почему метод возмущений, широко применяющийся в теории ядерного резонанса, всё-таки даёт результаты, согласующиеся с экспериментом. Так как формула (II.30a) получена в предположении, что ларморовские частоты имеют некоторое распределение, то это же распределение следует ввести в точный расчёт, умножив выражение (II.19) на функцию формы $f(\omega_0)$ и проинтегрировав по ω_0. В результате получим

$$P(t) = \omega_1^2\int\frac{1}{a^2}\sin^2\left(\frac{1}{2}at\right)f(\omega_0)\,d\omega_0. \tag{II.31}$$

Теперь вероятность перехода в единицу времени равна

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{2}\,\omega_1^2\int\frac{\sin at}{a}\,f(\omega_0)\,d\omega_0 = \frac{1}{2}\,\omega_1^2\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin\sqrt{t\left(u^2+\omega_1^2\right)}}{\sqrt{u^2+\omega_1^2}}f(\omega+u)\,du, \tag{II.31a}$$

где $u = \omega_0 - \omega$.

Если предположить, что ширина распределения δ гораздо больше, чем ω_1, то для значений t, таких, что $\delta t \gg 1$, функция $f(\omega + u)$ будет практически постоянной в области значений u, для которых подынтегральное выражение вносит существенный вклад в интеграл, и поэтому может быть вынесена из-под знака интеграла. Тогда получим

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{2}\,\pi\omega_1^2 f(\omega)J_0(\omega_1 t), \tag{II.32}$$

где J_0 — функция Бесселя. Для малых значений аргументов $J_0 \sim 1$ и

$$\frac{dP}{dt} \approx \frac{1}{2}\,\pi\omega_1^2 f(\omega) \tag{II.32a}$$

Совпадает с формулой (II.30а). Однако нужно помнить, что (II.32а) справедливо лишь в предположении $\omega_1 t \ll 1 \ll \delta t$, и так как мы полагали $\delta \approx 1/f(\omega) \ll \omega_1$, то

$$Wt \approx \frac{\omega_1^2 t}{\delta} = \frac{\omega_1}{\delta}\,\omega_1 t \ll 1.$$

Следовательно, хотя эквивалентность точного решения и решения, полученного из теории возмущений для таких малых промежутков времени, что $Wt \ll 1$, установлена, справедливость метода возмущений для более длительных промежутков времени ($Wt \gg 1$) пока ещё не доказана.

Рассмотрим статистический ансамбль с относительными населённостями $p_+(t)$ и $p_-(t)$. Для него

$$M_z(t) = \frac{1}{2}\,N\gamma\hbar\big[p_+(t) - p_-(t)\big].$$

Элементарная теория вероятностей переходов приводит к уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{dp_+}{dt} &= -W(p_+ - p_-),\\ \frac{dp_-}{dt} &= -W(p_- - p_+), \end{aligned} \tag{II.33}$$

интегрируя которые в предположении, что радиочастотное поле наложено в момент $t = 0$, получаем

$$\begin{aligned} p_+ - p_- &= \big[p_+(0) - p_-(0)\big]\exp(-2Wt),\\ M_z(t) &= M_z(0)\exp(-2Wt), \end{aligned}$$

или

$$\frac{dM_z}{dt} = -2WM_z(0)\exp(-2Wt). \tag{II.34}$$

С другой стороны, из (II.32) легко получить

$$\frac{dM_z}{dt} = -2WM_z(0)J_0(\omega_1 t). \tag{II.35}$$

Выражения (II.34) и (II.35) совпадают для малых значений t, удовлетворяющих неравенству $Wt \ll 1$. Эти значения не слишком малы, так как (II.35) получено при предположении, что $\delta t \gg 1$. Оба выражения стремятся к нулю при очень больших значениях t. В промежуточной области они ведут себя весьма различно, и, поскольку (II.35) является точной формулой, приходится поставить под сомнение справедливость уравнений (II.33).

В действительности, нет ничего необычного в том, что элементарная теория вероятностей переходов может привести к неправильному или по крайней мере неполному описанию, так как в ней сознательно не учитывается когерентность приложенного радиочастотного поля и рассматриваются только населённости, т. е. диагональные элементы матрицы плотности ϱ, а наличием недиагональных элементов пренебрегается. С другой стороны. произведённое выше сравнение выводов, вытекающих из формул (II.34) и (II.35), относительно поведения намагниченности в момент $t = 0$ под действием приложенного в тот же момент времени радиочастотного поля не соответствует физической картине. Ранее предполагалось, что в момент $t = 0$ образец имел намагниченность $M_0 = \chi_0 H_0$, параллельную внешнему полю H_0; это соответствует, как было

показано, отсутствию недиагональных матричных элементов ϱ_{12} и ϱ_{21} оператора ϱ и неравенству диагональных элементов

$$\varrho_{11} = \overline{|a_1|^2} = p_+ \quad \text{и} \quad \varrho_{22} = \overline{|a_2|^2} = p_-.$$

Такое положение возникает в результате релаксации, действие которой приводит к тому, что недиагональные элементы оператора ϱ несколько уменьшаются, а диагональные элементы, или населённости, стремятся к значениям, соответствующим тепловому равновесию. Эти два процесса, первый из которых обычно называется спин-спиновой релаксацией, а второй — спин-решёточной релаксацией, не обязательно протекают с одинаковой скоростью (как это обычно и бывает в действительности) и могут быть описаны постоянными времени T_2 и T_1, причём $T_1 \geqslant T_2$. При совместном действии релаксации и радиочастотного поля достигается стационарное состояние, в котором намагниченность отлична от нуля, и может быть измерено отклонение $(M_z - M_0)$ от равновесного значения M_0. В частности, если радиочастотное поле будет достаточно слабым, то это отклонение, пропорциональное вероятности радиочастотного перехода W, позволяет произвести прямое измерение функции формы $f(\omega)$, описывающей распределение энергетических уровней системы спинов. В дальнейшем будет показано, что для простой модели элементарная теория переходов и точная формула (II.19) приводят к одному и тому же результату.

Предположим, что каждый спин испытывает случайные столкновения (со средним временем между ними T_1) такого характера, что корреляция между значениями волновой функции $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$ спина до и после столкновения отсутствует (сильные столкновения). Тогда для спина сразу же после столкновения справедливы соотношения

$$\begin{aligned} \overline{a_2^* a_1} &= \varrho_{12} = \varrho_{21}^* = 0, \\ \overline{|a_1|^2} &= \varrho_{11} = (p_+)_0, \\ \overline{|a_2|^2} &= \varrho_{22} = (p_-)_0, \end{aligned}$$

где $(p_+)_0$ и $(p_-)_0$ — равновесные населённости.

Эти предположения в рамках теории вероятностей переходов приводят к уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{dp_+}{dt} &= -W(p_+ - p_-) - \frac{1}{T_1}\bigl[p_+ - (p_+)_0\bigr], \\ \frac{dp_-}{dt} &= -W(p_- - p_+) - \frac{1}{T_1}\bigl[p_- - (p_-)_0\bigr], \end{aligned} \tag{II.36}$$

которые имеют для $t = \infty$ решение

$$M_z = \frac{M_0}{1 + 2WT_1}.$$

Тогда

$$\frac{M_0 - M_z}{M_0} = \frac{2WT_1}{1 + 2WT_1}. \tag{II.37}$$

Для $WT_1 \ll 1$

$$\frac{M_0 - M_z}{M_0} \approx 2WT_1 \quad \text{(условие отсутствия насыщения)}.$$

С другой стороны, применяя точную формулу (II.19) для вероятности перехода $P(t) = (\omega_1^2/a^2)\sin^2 \frac{1}{2}at$, необходимо соблюдать осторожность при выборе начала отсчёта времени. Отсчёт времени должен производиться немедленно после столкновения, когда недиагональные элементы ϱ_{12} исчезнут и выражение (II.19) окажется справедливым. При этом уравнение, определяющее $p_+(t)$, может быть записано в форме

$$\begin{aligned} p_+(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\Big[p_-(0)P(t) + p_+(0)\big(1 - P(t)\big)\Big] + \\ + \int_0^t \frac{1}{T_1}\exp\left(-\frac{t-t'}{T_1}\right)\Big[(p_-)_0 P(t-t') + (p_+)_0\big(1 - P(t-t')\big)\Big]\,dt'. \end{aligned} \tag{II.38}$$

Первый член правой части представляет собой вклад в $p_+(t)$ от спинов, которые не испытывали столкновений в промежутке времени между моментом включения радиочастотного поля и моментом времени t, а интеграл (второй член справа) равен сумме вкладов от спинов, которые сталкивались в последний раз в момент t'. Аналогичное соотношение можно записать и для $p_-(t)$.

Для нахождения стационарного решения положим $t \to \infty$, что даёт

$$M_z = M_0 \int_0^\infty \frac{1}{T_1}\exp\left(-\frac{t'}{T_1}\right)\big[1 - 2P(t')\big]\,dt' = M_0\left(1 - \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + 1/T_1^2 + (\omega - \omega_0)^2}\right). \tag{II.39}$$

Это выражение можно переписать в виде

$$\frac{M_0 - M_z}{M_0} = \frac{\omega_1^2 T_1^2}{\omega_1^2 T_1^2 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2 + 1}.$$

Чтобы установить соответствие с (II.37) и, таким образом, определить поправку к результатам, полученным для рассматриваемой модели «сильных столкновений» методом теории возмущений, нужно показать, что

$$2W = \frac{\omega_1^2 T_1}{(\omega - \omega_0)^2 T_1^2 + 1}.$$

Это соотношение действительно справедливо для выбранной модели и в нём можно узнать хорошо известную функцию Лоренца

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{T_1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2}, \tag{II.39a}$$

характеризующую форму спектральных линий, которые возникают при переходе из состояния со временем жизни T_1. Описанная модель слишком специфична, чтобы охарактеризовать общее положение вещей в магнитной резонансной спектроскопии. Например, распределение ларморовских частот ω_0 в ансамбле можно вычислять, умножая (II.39) на функцию формы $f(\omega_0)$ и интегрируя по ω_0. Если предположить, что ширина δ этой функции гораздо больше ω_1 и $1/T_1$, то такое интегрирование даёт

$$M_z = M_0\left(1 - \frac{\pi\omega_1^2 f(\omega) T_1}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1^2}}\right) = M_0\left(1 - \frac{2WT_1}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1^2}}\right).$$

Для малых напряжённостей радиочастотного поля, таких, что $\omega_1 T_1 \ll 1$, имеем

$$\frac{M_0 - M_z}{M_0} = 2WT_1.$$

Этот же результат был получен в теории возмущений при условии $WT_1 \ll 1$.

При ограничении, допускающем применение модели «сильного столкновения», т. е. в предположении, что функция формы $f(\omega)$ определится выражением (II.39a), оба метода приводят к равенству

$$\frac{M_0 - M_z}{M_0} = \frac{2WT_1}{1 + 2WT_1}$$

без ограничений величины WT_1.

§ 5. ПЕРЕХОДНЫЕ ЭФФЕКТЫ

а. Свободная прецессия

Если пренебречь явлениями релаксации, то решения уравнений движения для намагниченности во внешнем постоянном поле $H_0 = -\omega_0/\gamma$ имеют вид:

$$\begin{aligned} M_z(t) &= M_z(0), \\ M_+(t) &= M_+(0)\exp(i\omega_0 t). \end{aligned} \tag{II.40}$$

Для образца, находящегося в момент $t = 0$ в тепловом равновесии, $M_z(0) = \chi_0 H_0$, а поперечная намагниченность отсутствует $M_+(0) = 0$. Поперечная намагниченность может быть создана наложением вращающегося поля H_1, действующего в течение некоторого времени τ. Если частота поля ω равна ларморовской частоте ω_0, то в конце радиочастотного импульса

$$\begin{aligned} M_z(\tau) &= M_0 \cos\omega_1\tau, \\ M_+(\tau) &= M_0 \sin(\omega_1\tau)\exp(i\omega_0\tau). \end{aligned} \tag{II.41}$$

Используя выражения (II.41) в качестве начальных условий для решений (II.40), получаем, что после выключения радиочастотного импульса происходит прецессия вектора намагниченности. Амплитуда его поперечной составляющей

$$M_+(t) = M_0 \sin(\omega_1\tau)\exp(i\omega_0 t)$$

сохраняется постоянной. Эта амплитуда максимальна после воздействия так называемого 90°-импульса, для которого $\omega_1\tau = \pi/2$, и равна нулю после 180°-импульса ($\omega_1\tau = \pi$).

Практически может иметь место разброс ларморовских частот, описываемый функцией формы $f(\omega_0)$. Значение намагниченности, соответствующее каждому значению ω_0 в конце радиочастотного импульса, может быть вычислено путём использования вращающейся системы координат. Результат становится очень простым, если предположить, что амплитуда ω_1 радиочастотного поля гораздо больше, чем ширина δ-функции формы, и что продолжительность импульса порядка $1/\omega_1$. Тогда резонансное условие приблизительно выполняется для всех спинов образца, эффективное поле H_e по-прежнему направлено по оси OX перпендикулярно внешнему полю, угол прецессии вокруг H_e имеет прежнее значение ($\omega_1\tau$) и (II.41) остаётся ещё справедливым. Поперечная составляющая намагниченности сразу после окончания импульса будет равна

$$\begin{aligned} M_+(t) &= M_0 \sin\omega_1\tau \int f(\omega_0)\exp(i\omega_0 t)\,d\omega_0 = \\ &= M_0 \sin(\omega_1\tau)\exp\bigl(i\omega_0^0 t\bigr) \int\limits_{-\infty}^{\infty} f\bigl(\omega_0^0 + u\bigr)\exp(iut)\,du. \end{aligned} \tag{II.42}$$

Здесь ω_0^0 — центральная ларморовская частота. В этом случае движение вектора намагниченности представляет собой прецессию со средней ларморовской частотой и с зависящей от времени амплитудой $G_1(t)$, которая является Фурье-преобразованием функции формы.

Благодаря интерференции вкладов от различных частей образца, приводящей к затуханию поперечной намагниченности, $G_1(t)$ стремится к нулю по мере того как t стремится к бесконечности. Наблюдение этого затухания позволяет получить ту же информацию относительно функции формы, что и наблюдение резонанса в исчезающе слабом радиочастотном поле. Например, если функцией формы является лоренцева кривая $f(\omega_0^0 + u) = (b/\pi)[1/(b^2 + u^2)]$, то форма затухания будет экспоненциальной $G(t) = G(0)\exp(-bt)$. Ниже показано, как этот результат, установленный при весьма специальных предложениях, может быть обобщён на случай реальных систем.

б. Спиновое эхо

Несмотря на то что прецессирующая намагниченность исчезает через время θ, которое вследствие общих свойств Фурье-преобразования имеет порядок $1/\delta$ (δ — ширина функции формы), её возможно восстановить до первоначальной величины наложением второго радиочастотного импульса соответствующей длительности. Метод исследования, основанный на этом принципе, известен под названием «спинового эха».

Рассмотрим, что происходит в момент времени t в системе координат S', вращающейся с частотой $\omega_0^0 = \omega$, равной центральной частоте спектрального распределения. В этой системе координат спины, которые имеют ларморовскую частоту $\omega_0 = \omega_0^0 + u$, повернутся в результате прецессии на угол ut. Предположим теперь, что в момент времени t накладывается 180°-импульс, соответствующий повороту вектора намагниченности на угол π вокруг эффективного поля, направленного вдоль оси X' в экваториальной плоскости системы координат S' (направление эффективного поля может совпадать или не совпадать с направлением X эффективного поля первого импульса). В конце импульса спины, прецессирующие с частотой $\omega_0^0 + u$, будут иметь относительно X' (кроме постоянного сдвига фаз) фазу $-u(t+\tau)$, и, следовательно, в момент времени $2(t+\tau)$ они снова будут иметь прежнюю ориентацию. Таким образом, поперечная намагниченность всех частей образца будет восстанавливаться до величины, равной намагниченности, существовавшей сразу же после первого импульса. Более тщательное описание этого явления и его возможных приложений будет дано в последующих главах.

в. Адиабатическая теорема, адиабатическое прохождение

Из уравнения (II.1) непосредственно следует

$$\frac{d}{dt} M^2 = 2\left(\mathbf{M} \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt}\right) = 0. \tag{II.43}$$

Величина намагниченности M является интегралом движения при любом законе изменения H со временем. Покажем, что если это изменение происходит достаточно медленно, то угол между вектором намагниченности и мгновенным направлением поля также является интегралом движения.

Изменение во времени вектора $\mathbf{H}$ может быть описано в общем случае векторным уравнением

$$\frac{d\mathbf{H}}{dt} = [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{H}] + \omega_1 \mathbf{H}, \tag{II.44}$$

где вектор $\boldsymbol{\omega}$ и скаляр ω_1 имеют размерности частоты. Рассмотрим подвижную систему координат S', в которой ось z совпадает с мгновенным направлением поля $\mathbf{H}$. Согласно уравнению (II.44), движение системы S' относительно лабораторной системы координат будет представлять собой вращение относительно мгновенной оси $\boldsymbol{\omega}$. В этой системе координат намагниченность будет изменяться во времени в соответствии с уравнением

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \left[\gamma \mathbf{M} \times \left(\mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}\right)\right]. \tag{II.45}$$

По определению в этой системе $H_x = H_y = 0$ и

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = M_x \omega_y - M_y \omega_x.$$

Если $|\omega| \ll |\gamma H|$, то

$$\frac{\partial M_x}{\partial t} \approx \gamma H M_y, \qquad \frac{\partial M_y}{\partial t} \approx -\gamma H M_x.$$

Поэтому M_x и M_y приближённо выражаются синусоидальными функциями с мгновенной частотой $\omega_0(t) = -\gamma H(t)$.

По истечении длительного времени t изменение M_z будет равно

$$\Delta M_z = M_z(t) - M_z(0) = \int\limits_0^t \left[M_x(t')\omega_y(t') - M_y(t')\omega_x(t')\right] dt'.$$

Если изменение $\boldsymbol{\omega}$ во времени происходит достаточно медленно или точнее, если в его Фурье-разложении можно пренебречь составляющими с частотами порядка $|\gamma H(t)|$, то для любого t

$$|\Delta M_z| \sim \left|\frac{M\omega}{\gamma H}\right| \ll M$$

и M_z, т. е. составляющая $\mathbf{M}$ вдоль поля, будет оставаться постоянной. Это и есть адиабатическая теорема. Полученный результат может быть применён для описания движения магнитного момента во вращающемся поле $\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$ рассмотренного выше типа, когда постоянное поле H_0 медленно изменяется. Из определения эффективного поля H_e вытекает

$$\frac{d\mathbf{H}_e}{dt} = \cos\theta\, \frac{\dot{H}_0}{H_e}\, \mathbf{H}_e + \sin\theta\, \frac{\dot{H}_0}{H_e} [\mathbf{n} \times \mathbf{H}_e], \tag{II.46}$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор, перпендикулярный $\mathbf{H}_0$ и $\mathbf{H}_1$. Сравнивая это уравнение с уравнением (II.44), получаем

$$\omega = \sin\theta \frac{\dot{H}_0}{H_e} = H_1 \frac{\dot{H}_0}{H_e^2}. \tag{II.47}$$

Величина ω тем меньше, чем дальше от резонанса находится система. Из условия адиабатичности $|\omega| \ll |\gamma H_e|$ имеем

$$\dot{H}_0 \ll \frac{\gamma H_e^2}{\sin\theta}.$$

Это условие является наиболее сильным при резонансе и даёт

$$\dot{H}_0 \ll \gamma H_1^2. \tag{II.48}$$

Для применения адиабатической теоремы потребуем также, чтобы спектр $\omega(t)$ не содержал частот, сравнимых с γH_e. Если изменение H_0 во времени представляет собой модуляцию $H_0 = H_0^* + H_m \cos \varrho t$, то необходимо, чтобы $\varrho \ll |\gamma H_1|$, тогда как выражение (II.48) принимает вид $\varrho H_m \ll \gamma H_1^2$. Если мы наложим условие $H_m \ll H_1$, которое не противоречит предыдущим требованиям, то время $\tau = |H_1/\dot{H}_0|$ прохождения через резонанс будет мало по сравнению с периодом модуляции.

Если начальное значение поля H_0 при прохождении через резонанс много больше резонансной величины, когда эффективное поле практически параллельно $\mathbf{H}_0$, а конечное значение поля значительно ниже резонансного, то магнитный момент $\mathbf{M}$, вначале параллельный $\mathbf{H}_0$, будет непрерывно оставаться параллельным $\mathbf{H}_e$ и, следовательно, в конце концов станет антипараллельным $\mathbf{H}_0$. При прохождении через резонанс появится поперечная намагниченность, равная начальной величине M_0. Если имеется распределение ларморовских частот, то магнитный момент образца также может быть обращён при адиабатическом прохождении, ибо условие (II.48) не зависит от ширины δ функции формы этого распределения. Однако максимальное значение поперечной намагниченности в течение прохождения резонанса уменьшается примерно в отношении ω_1/δ, если $\delta \gg |\omega_1|$. Изменение теории адиабатического прохождения, вызванное наличием релаксации, и практические применения этого метода будут рассмотрены позже.

§ 6. ОБЩАЯ ЗАДАЧА О ДВУХУРОВНЕВОЙ СИСТЕМЕ, НАХОДЯЩЕЙСЯ В РАДИОЧАСТОТНОМ ПОЛЕ. ЭФФЕКТИВНЫЙ СПИН 1/2

Если к системе приложено возмущение, которое является синусоидальной функцией времени с частотой ω, близкой к частоте $\omega_0 = (E_a - E_b)/\hbar$, где E_a и E_b — энергетические уровни двух состояний $|a\rangle$ и $|b\rangle$, то в хорошем приближении можно не учитывать другие уровни системы. Тогда мы имеем систему с двумя степенями свободы, где все относящиеся к ней наблюдаемые физические величины могут быть представлены 2×2 матрицами. Каждый оператор Q может быть в этом случае записан как $Q = \frac{1}{2} q_0 + (\mathbf{q}\cdot\mathbf{s})$, где $q_0 = \operatorname{Sp} Q$ — шпур, взятый по двумерному многообразию состояний, а $\mathbf{s} = \boldsymbol{\sigma}/2$, где σ_ξ, σ_η, σ_ζ — обычные матрицы Паули. Таким образом, полный гамильтониан системы, включая радиочастотное возмущение, может быть записан в виде

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2} E_0 - \gamma'\hbar(\mathbf{H}'\cdot\mathbf{s}),$$

где четыре величины E_0, $\gamma' H'_\xi$, $\gamma' H'_\eta$, $\gamma' H'_\zeta$ легко определяются из матричных элементов $\mathscr{H}$, а $\mathbf{H}'$ и γ' — некоторое эффективное магнитное поле и эффективное гиромагнитное отношение. Аналогичным образом матрица плотности ϱ может быть записана в виде $\varrho = 1/2 + (\mathbf{m}\cdot\mathbf{s})$. Уравнение движения для матрицы плотности $i\hbar(d\varrho/dt) = [\mathscr{H}, \varrho]$ немедленно приводит к уравнению

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \gamma'[\mathbf{m}\times\mathbf{H}'], \tag{II.49}$$

которое даёт право истолковывать $\mathbf{m}$ как эффективный магнитный момент. Среднее значение любого оператора Q равно

$$\langle Q\rangle = \operatorname{Sp}\{\varrho Q\} = \frac{1}{2}\big[q_0 + (\mathbf{q}\cdot\mathbf{m})\big]. \tag{II.50}$$

Рассмотрим в качестве примера случай спина I, находящегося в магнитном поле, где уровни $I_z = m$ неэквидистантны вследствие слабого квадрупольного взаимодействия, и, следовательно, могут быть отдельно индуцированы различные переходы с $|\Delta m| = 1$. Например, для перехода $-^1/_2 \to {}^1/_2$ имеем

$$\gamma' = \gamma, \qquad H'_z = H_0, \qquad H'_\xi + iH'_\eta = \sqrt{I(I+1) + \frac{1}{4}}\, H_1 e^{i\omega t},$$
$$H'_1 e^{i\omega t} = \left[I + \frac{1}{2}\right] H_1 e^{i\omega t}, \qquad I_z = s_\zeta, \qquad I_{x,y} = \left[I + \frac{1}{2}\right] s_{\xi,\eta},$$
$$\langle I_x + iI_y \rangle = \left[I + \frac{1}{2}\right] (m_\xi + im_\eta).$$

Так как поперечная намагниченность $\langle I_x + iI_y \rangle$ пропорциональна поперечной составляющей $\mathbf{m}$, то для того чтобы она приобрела после окончания действия импульса своё максимальное значение, нужно иметь импульс такой длительности, чтобы $\gamma H'_1 \tau = \pi/2$ или $\gamma H_1 \tau = (\pi/2)/(I + {}^1/_2)$. Например, для $I = {}^5/_2$ импульс, который приведёт к самому медленному затуханию, будет иметь такую длительность τ, что $\gamma H_1 \tau = \pi/6$.

В качестве другого примера рассмотрим задачу об обращении населённостей двух уровней $M_F = 0$ атома водорода в постоянном магнитном поле H_0 под действием осциллирующего магнитного поля $H_1 \cos \omega t$, параллельного H_0, где $M_F = I_z + S_z$ — составляющая общего спина атома (электронного и ядерного) вдоль поля.

С этой задачей встречаются при получении поляризованных протонов в циклотроне [5].

Определяя два состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ с $M_F = 0$ как собственные состояния эффективного спина $s_\zeta = \pm^1/_2$, гамильтониан системы, приведённой к этим двум состояниям, можно записать в виде

$$\mathscr{H} = -\gamma' H'_0 s_\zeta + \gamma' H'_1 (s_\xi \cos \omega t + s_\eta \sin \omega t), \tag{II.51}$$

где

$$-\gamma' H'_0 = \frac{E_a - E_b}{\hbar}, \qquad -\gamma' H'_1 = H_1 \langle a|\gamma_e S_z + \gamma_I I_z|b\rangle \tag{II.52}$$

(γ_e и γ_I — гиромагнитные отношения электрона и протона).

Используя матрицу плотности приведённой системы, записанную в виде $^1/_2 + \mathbf{m} \cdot \mathbf{s}$, из уравнения (II.52) на основании критерия (II.48) $\dot{H}'_0 \ll \gamma' H'^2_1$ можно получить изменение населённостей $|a\rangle$ и $|b\rangle$, соответствующее обращению эффективной намагниченности $\mathbf{m}$.

Другие примеры, иллюстрирующие этот метод расчёта, будут описаны ниже.

ГЛАВА III

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЯДЕРНОГО МАГНЕТИЗМА

А. ВВЕДЕНИЕ

§ 1. СТАТИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

В предыдущих главах мы уже подчёркивали особую важность явлений релаксации при изучении ядерного магнетизма. Благодаря процессам релаксации ядерные спины «чувствуют» температуру решётки и могут возникать разности в населённостях между различными энергетическими уровнями системы спинов, что приводит к поглощению ядерной системой спинов радиочастотной мощности внешнего генератора. Вследствие этой разности в населённостях при включении внешнего поля H_0 возникает ядерная намагниченность

$$M = \chi_0 H_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)H_0}{3kT}. \tag{III.1}$$

Следует отметить, что закон Кюри (III.1), выведенный в гл. I для системы изолированных ядерных спинов, находящихся во внешнем постоянном поле $H_z = H_0$, в действительности справедлив при гораздо более общих предположениях, что можно легко показать, используя формализм матрицы плотности, выведенный в гл. II.

Предположим, что гамильтониан системы из N ядерных спинов $\mathbf{I}^j$ содержит, кроме зеемановской энергии $\mathscr{H} = -\gamma\hbar H_0 \sum_j I_z^j = -\gamma\hbar H_0 J_z$, где $J_z = \sum I_z^j$, другие члены, учитывающие, например, диполь-дипольные взаимодействия между спинами или квадрупольные взаимодействия с градиентами локального поля, которые мы обозначим через $\mathscr{H}_1$. В случае теплового равновесия между системой спинов и решёткой статистический спиновый оператор имеет вид

$$\varrho = \exp\left(-\frac{\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1}{kT}\right)\left[\operatorname{Sp}\left\{\exp\left(-\frac{\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1}{kT}\right)\right\}\right]^{-1}. \tag{III.2}$$

Тогда макроскопический ядерный магнитный момент образца будет равен $M = \operatorname{Sp}\{\gamma\hbar J_z \varrho\}$ или, если предположить, что отношение $(\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1)/kT$ мало,

$$M \approx \frac{-\operatorname{Sp}\{\gamma\hbar J_z(\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1)\}}{\operatorname{Sp}\{1\}}\,\frac{1}{kT}. \tag{III.3}$$

Когда $\mathscr{H}_1$ таково, что $\operatorname{Sp}\{\mathscr{H}_1 J_z\} = 0$ (это бывает в случае как спин-спиновых, так и квадрупольных взаимодействий), имеем

$$M \approx \frac{\gamma^2\hbar^2 H_0 \operatorname{Sp}\{J_z^2\}}{\operatorname{Sp}\{1\}}\,\frac{1}{kT} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)H_0}{3kT},$$

что совпадает с (III.1) и не зависит от соотношения между $\mathscr{H}_0$ и $\mathscr{H}_1$ при условии, что и $\mathscr{H}_0$ и $\mathscr{H}_1$ значительно меньше kT.

Условия, при которых наблюдается ядерный магнитный резонанс, весьма разнообразны. Прежде всего, следует отличать случай очень слабых радиочастотных полей, когда населённости спиновых состояний практически почти не изменяются, от случая сильных радиочастотных полей, которые заметно уменьшают разности между населённостями спиновых состояний (насыщение). Следует также делать различие между так называемыми методами медленного прохождения, когда в каждый момент времени сохраняется квазистатическое состояние, и нестационарными методами, когда имеют место неравновесные состояния.

Следует ещё обратить внимание на различие в поведении твёрдых и текучих (жидких или газообразных) образцов. В твёрдых телах обычно существует сильное взаимодействие между ядерными спинами, значительного усложняющее явление ядерного резонанса. Влияние этого взаимодействия будет рассмотрено подробнее в последующих двух главах.

В текучих образцах, как будет показано в гл. VIII и X, это взаимодействие в значительной степени ослаблено благодаря быстрым относительным движениям спинов, и вследствие этого динамическое поведение ядерной намагниченности здесь много проще.

§ 2. РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ РАДИОЧАСТОТНОГО ПОЛЯ

Энергия радиочастотного поля, поглощённая в единицу времени образцом, содержащим в единице объёма N спинов I с магнитными моментами $\gamma\hbar I$, легко вычисляется по формуле (II.30), которая определяет вероятности переходов, индуцированных в единицу времени радиочастотным полем с амплитудой $H_1 = -\omega_1/\gamma$, вращающимся с частотой $\omega = 2\pi\nu$. Если можно пренебречь насыщением, то разность в населённостях между состояниями $I_z = m$ и $I_z = m-1$ для каждого спина равна

$$P_{m-1} - P_m = P_m\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) - 1\right] \approx \frac{1}{2I+1}\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) - 1\right] \approx \frac{1}{2I+1}\,\frac{\hbar\omega_0}{kT}.$$

Таким образом, полная энергия, поглощённая в единицу времени, будет равна

$$\begin{aligned} P &= \hbar\omega\frac{\hbar\omega_0}{kT}\,\frac{1}{2I+1}\,\frac{\pi\omega_1^2}{2}\sum_{m=I}^{-I+1}\left|\langle m|I_+|m-1\rangle\right|^2 Nf(\omega) = \\ &= \frac{\hbar^2\omega\omega_0\pi\omega_1^2}{2(2I+1)kT}\,\mathrm{Sp}\{I_+I_-\}Nf(\omega) = \\ &= \frac{\hbar^2\omega\omega_0}{kT}\,\frac{\gamma^2H_1^2}{6}\,I(I+1)Nf(\omega)2\pi. \end{aligned} \tag{III.4}$$

В этих формулах не раскрывается природа конечной ширины спиновых уровней, учтённой функцией формы $f(\omega)$. Эта ширина может быть обусловлена диполь-дипольными взаимодействиями между спинами, неоднородностью внешнего поля, флуктуирующими локальными магнитными полями, подобными существующим в металлах благодаря наличию электронов проводимости и т. д. Для наших целей достаточно знать, механизм некоторой релаксации поддерживает систему спинов при температуре решётки и, следовательно, населённости спиновых уровней P_m при их больцмановских значениях.

Важно, однако, отчётливо понимать, что сам факт поглощения энергии спиновой системой требует существования отличной от нуля поперечной составляющей ядерной намагниченности, что не согласуется со строгим описанием спиновой системы с

помощью представления о населённости её уровней. Как было показано в гл. II, такое описание предполагает отсутствие недиагональных матричных элементов статистического оператора и, следовательно, отсутствие поперечной намагниченности.

Пусть вращающееся магнитное поле с амплитудой H_1 в действительно создаётся линейно поляризованным полем $H_x = 2H_1 \cos \omega t$, причём, как отмечалось ранее, влиянием противоположно вращающейся компоненты можно пренебречь. Тогда радиочастотная мощность, поглощённая системой спинов, равна

$$P = -\overline{\left(\mathbf{M} \cdot \frac{d\mathbf{H}}{dt}\right)} = -\overline{M_x \frac{dH_x}{dt}}. \tag{III.5}$$

Если взаимодействие системы спинов с радиочастотным полем $2H_1 \cos \omega t$ достаточно мало, то можно предположить, что реакция системы спинов $M_x(t)$ пропорциональна этому полю и может быть записана в виде

$$M_x(t) = 2H_1 \big[\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t\big], \tag{III.6}$$

где $\chi'(\omega)$ и $\chi''(\omega)$ — не зависящие от H_1 вещественная и мнимая части радиочастотной восприимчивости $\chi = \chi' - i\chi''$, определяемой соотношениями

$$H_x = 2H_1 \operatorname{Re}\big\{e^{i\omega t}\big\}, \qquad M_x = 2H_1 \operatorname{Re}\big\{\chi e^{i\omega t}\big\}. \tag{III.7}$$

Здесь символ Re обозначает вещественную часть.

Метод вычисления χ' и χ'', основанный на представлениях о микроскопической структуре системы спинов, будет изложен в гл. IV.

Подставляя (III.6) в (III.5), найдём $P = 2H_1^2 \chi'' \omega$. Сравнивая это выражение с (III.4) и используя формулу (III.1) для χ_0, получаем

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \pi \chi_0 \omega_0 f(\omega). \tag{III.8}$$

Читателя не должно смущать то обстоятельство, что, согласно принятому обозначению, $\omega_0 = -\gamma H_0$ и, следовательно, $\chi''(\omega)$ может принимать отрицательные значения. Поглощённая мощность $P = 2H_1^2 \chi'' \omega$ будет положительна, поскольку она пропорциональна произведению $\chi_0 \omega \omega_0$ или $\chi_0 \omega_0^2$ (поскольку $\omega \approx \omega_0$).

Можно отметить, что в отношении (III.8), которое связывает $\chi''(\omega)$ и статическую восприимчивость χ_0, отсутствуют квантовомеханические величины. Это является следствием так называемых соотношений Крамерса–Кронига; последние справедливы для линейных систем и связывают вещественную и мнимую части их реакции на синусоидальное возбуждение. Эти соотношения, имеющие вид

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) - \chi_\infty &= \frac{1}{\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega}\, d\omega', \\ \chi''(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega') - \chi_\infty}{\omega' - \omega}\, d\omega', \end{aligned} \tag{III.8a}$$

будут выведены в конце настоящей главы. В (III.8a) символ $\mathscr{P}$ обозначает, что интегралы берутся в смысле их главного значения

$$\mathscr{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\omega')}{\omega' - \omega}\, d\omega' = \lim_{\varepsilon \to 0} \left(\int_{-\infty}^{\omega - \varepsilon} \frac{g(\omega')}{\omega' - \omega}\, d\omega' + \int_{\omega + \varepsilon}^{\infty} \frac{g(\omega')}{\omega' - \omega}\, d\omega' \right).$$

Применяя эти формулы при исследовании ядерного магнетизма, нужно соблюдать некоторую осторожность. Согласно определению, χ' и χ'' в (III.6) χ' является чётной, а χ'' — нечётной функциями ω. В ядерном магнетизме мы часто рассчитываем реакцию на вращающиеся, а не на осциллирующие поля, и прецессирующая намагниченность, рассчитанная таким образом, может рассматриваться как реакция на осциллирующее поле только в том случае, если влиянием противоположно вращающейся компоненты можно пренебречь. Пусть

$$M_x(t) = 2H_1\left[\chi'_R(\omega)\cos\omega t + \chi''_R(\omega)\sin\omega t\right]$$

представляет собой реакцию на магнитное поле, вращающееся с частотой ω

$$H_x = H_1\cos\omega t, \qquad H_y = H_1\sin\omega t.$$

Реакция на линейно поляризованное поле $H_x = 2H_1\cos\omega t$, $H_y = 0$, т. е. на сумму двух вращающихся в противоположных направлениях полей в случае линейной системы имеет вид

$$M_x(t) = 2H_1\left[\chi'(\omega)\cos\omega t + \chi''(\omega)\sin\omega t\right],$$

где

$$\begin{aligned}\chi'(\omega) &= \chi'_R(\omega) + \chi'_R(-\omega),\\ \chi''(\omega) &= \chi''_R(\omega) - \chi''_R(-\omega).\end{aligned} \tag{III.8б}$$

Поскольку до тех пор пока частота ω далека от резонансной частоты, величины $\chi'_R(\omega)$ и $\chi''_R(\omega)$ очень малы, то, подставляя эти значения χ' и χ'' в (III.8а), полагая $\omega = \omega_0 + y$, $\omega' = \omega_0 + y'$ и пренебрегая малыми членами, получаем соотношения Крамерса–Кронига в более удобной для наших целей форме

$$\begin{aligned}\chi'_R(\omega_0 + y) &\approx \frac{1}{\pi}\,\mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi''_R(\omega_0 + y')}{y' - y}\,dy',\\ \chi''_R(\omega_0 + y) &\approx -\frac{1}{\pi}\,\mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi'_R(\omega_0 + y')}{y' - y}\,dy'.\end{aligned} \tag{III.8в}$$

Если $\chi''_R(\omega_0 + y')$ — чётная функция y' (симметричная резонансная кривая), то из первого соотношения (III.8в) следует, что $\chi'_R(\omega_0 + y)$ — нечётная функция y и $\chi'_R(\omega_0) = 0$. Чтобы получить выражение (III.8), положим в первом соотношении (III.8а) $\omega = 0$. Тогда

$$\chi_0 = \frac{1}{\pi}\,\mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi''_R(\omega') - \chi''_R(-\omega')}{\omega'}\,d\omega' = \frac{2}{\pi}\,\mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi''_R(\omega')}{\omega'}\,d\omega' \approx \frac{2}{\pi\omega_0}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\chi''_R(\omega')\,d\omega'.$$

Записав $\chi''_R(\omega) = af(\omega)$, где a — постоянная, а $f(\omega)$ — функция формы, нормированная к единице, получим

$$a = \frac{1}{2}\,\pi\omega_0\chi_0,$$

откуда вытекает (III.8).

Функция формы $f(\omega)$ в общем случае будет колоколообразной узкой кривой с максимумом на ларморовской частоте ω_0 системы спинов. Так как $f(\omega)$ нормирована

к единице, то $\Delta f(\omega_0) \sim 1$, где Δ — ширина кривой. Например, лоренцева форма, с которой мы уже встречались в гл. II, описывается выражением

$$f(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}. \tag{III.9}$$

Полуширина на половине высоты равна $\Delta = 1/T_2$, а $f(\omega_0) = T_2/\pi$. Для линии такой формы, согласно (III.8), получим

$$\chi''(\omega_0) = \frac{1}{2}\,\omega_0 T_2 \chi_0 = \frac{1}{2}\,\chi_0\,\frac{\omega_0}{\Delta}. \tag{III.10}$$

Это же соотношение с множителем порядка единицы справедливо для линий другой формы.

Вследствие узости линий ядерного магнитного резонанса и, следовательно, большой величины отношения ω_0/Δ резонансная радиочастотная восприимчивость гораздо больше статической. Поэтому резонансные методы могут быть в ω_0/Δ раз более чувствительными, чем статические.

Простоту результатов, полученных для исчезающе слабых радиочастотных полей, следует противопоставить усложнениям, которые возникают в случае, когда радиочастотное поле становится достаточно сильным, чтобы вызвать насыщение. Чтобы иметь возможность предсказать поведение системы спинов, подверженной сильным радиочастотным возмущениям, нужно сделать определённые предположения относительно внутренней структуры этой системы, природы ширины линии и механизмов релаксации. Для весьма частной модели (нет взаимодействия между спинами и нет сильных столкновений) соответствующие вычисления были проведены в гл. II.

Б. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ БЛОХА

Для описания магнитных свойств ансамблей ядер во внешних магнитных полях Феликс Блох предложил в 1946 г. систему очень простых уравнений, выведенную на основании феноменологических соображений. Уравнения Блоха оказались чрезвычайно плодотворными и, по крайней мере для жидких образцов, в большинстве случаев обеспечили правильное количественное описание явления. Соображения Блоха можно сформулировать следующим образом.

Во-первых, (как было показано в гл. II) в произвольном *однородном* поле уравнение движения вектора ядерной намагниченности ансамбля *свободных* спинов имеет вид $d\mathbf{M}/dt = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}]$.

Во-вторых, стремление намагниченности к равновесному значению $M_z = M_0 = \chi_0 H_0$ в *постоянном* поле $H_z = H_0$ в большинстве случаев с хорошей точностью может быть описано уравнением $dM_z/dt = -(M_z - M_0)/T_1$. Параметр T_1 называется временем продольной релаксации.

В-третьих, если каким-либо способом, например, с помощью радиочастотного импульса, создать составляющую ядерной намагниченности, перпендикулярную внешнему полю H_0, то различные локальные поля (обусловленные тем, что спины в действительности не свободны, а взаимодействуют друг с другом и со своим окружением) приведут к затуханию поперечной намагниченности со скоростью, которая в большинстве случаев может быть представлена уравнениями

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \qquad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}.$$

Параметр T_2 называется временем поперечной релаксации.

В-четвёртых (это новое предположение, не вытекающее из первых трёх), в присутствии внешнего поля, состоящего из постоянного и гораздо более слабого радиочастотного полей, движение вектора намагниченности, определяемое релаксацией, может быть наложено на движение свободных спинов. Это приводит к уравнению

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M}\times\mathbf{H}] - \frac{M_x\mathbf{i}' + M_y\mathbf{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1}\mathbf{k}', \tag{III.11}$$

где $\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}'$ — единичные векторы лабораторной системы координат. Не обсуждая пока вопроса о справедливости уравнений (III.11), рассмотрим некоторые вытекающие из них следствия.

§ 3. СТАЦИОНАРНЫЕ РЕШЕНИЯ, НАСЫЩЕНИЕ

Допустим, что внешнее поле является суммой постоянного поля

$$H_z = H_0 = -\frac{\omega_0}{\gamma}$$

и радиочастотного поля $\mathbf{H}_1$ с амплитудой $H_1 = -\omega_1/\gamma$, вращающегося с частотой ω, близкой к ω_0. Это поле обычно представляет собой одну из вращающихся компонент внешнего поля $H_x = 2H_1\cos\omega t$, линейно поляризованного вдоль оси OX лабораторной системы координат.

Влиянием противоположно вращающейся компоненты мы пренебрегаем. В системе координат, вращающейся вокруг H_0 с частотой ω, существует эффективное постоянное поле

$$\mathbf{H}_e = \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right)\mathbf{k} + H_1\mathbf{i} = \frac{(\omega-\omega_0)\mathbf{k} - \omega_1\mathbf{i}}{\gamma} = \frac{\Delta\omega\mathbf{k} - \omega_1\mathbf{i}}{\gamma}, \tag{III.12}$$

где $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k} = \mathbf{k}'$ — единичные векторы вращающейся системы координат, и $\omega_0 = -\gamma H_0$, $\omega_1 = -\gamma H_1$. Во вращающейся системе координат уравнение движения примет вид

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M}\times\mathbf{H}_e] - \frac{\widetilde{M}_x\mathbf{i} + \widetilde{M}_y\mathbf{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1}\mathbf{k}, \tag{III.13}$$

где $\widetilde{M}_x$ и $\widetilde{M}_y$ — поперечные составляющие $\mathbf{M}$ в этой системе координат. Уравнение (III.13) можно переписать в виде

$$\begin{aligned}\frac{d\widetilde{M}_x}{dt}\mathbf{i} + \frac{d\widetilde{M}_y}{dt}\mathbf{j} + \frac{d\widetilde{M}_z}{dt}\mathbf{k} = \left[\left(\widetilde{M}_x\mathbf{i} + \widetilde{M}_y\mathbf{j} + \widetilde{M}_z\mathbf{k}\right)\times(\Delta\omega\mathbf{k} - \omega_1\mathbf{i})\right] - \\ - \frac{\widetilde{M}_x\mathbf{i} + \widetilde{M}_y\mathbf{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1}\mathbf{k},\end{aligned} \tag{III.13a}$$

или

$$\begin{aligned}\frac{d\widetilde{M}_x}{dt} &= -\frac{\widetilde{M}_x}{T_2} + \Delta\omega\widetilde{M}_y,\\ \frac{d\widetilde{M}_y}{dt} &= -\Delta\omega\widetilde{M}_x - \frac{\widetilde{M}_y}{T_2} - \omega_1 M_z,\\ \frac{d\widetilde{M}_z}{dt} &= \omega_1\widetilde{M}_y - \frac{M_z - M_0}{T_1}.\end{aligned} \tag{III.14}$$

Общее решение (III.14) для фиксированных значений параметров является суммой затухающих экспоненциальных членов и стационарного решения, полученного из условия

$$\frac{d\widetilde{M}_x}{dt} = \frac{d\widetilde{M}_y}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0.$$

По истечении достаточно длительного времени, необходимого для затухания нестационарных экспоненциальных членов, стационарное решение можно записать в виде

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_x &= \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0, \\ \widetilde{M}_y &= \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0, \\ M_z &= \frac{1 + (\Delta\omega T_2)^2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0. \end{aligned} \tag{III.15}$$

Не удивительно, что все три составляющие $\mathbf{M}$ пропорциональны M_0. Если начальная поляризация отсутствует, т. е. населённости магнитных энергетических уровней одинаковы, ядерный резонанс наблюдать нельзя.

Выражения (III.15) для составляющих $\widetilde{M}_x$ и $\widetilde{M}_y$ позволяют найти поперечные составляющие M_x и M_y в лабораторной системе координат

$$\begin{aligned} M_x + iM_y &= \big(\widetilde{M}_x + i\widetilde{M}_y\big)e^{i\omega t}, \\ M_x &= \widetilde{M}_x \cos\omega t - \widetilde{M}_y \sin\omega t, \\ M_y &= \widetilde{M}_x \sin\omega t + \widetilde{M}_y \cos\omega t. \end{aligned} \tag{III.16}$$

В литературе часто используются следующие обозначения поперечных составляющих, введённые Блохом:

$$u = \widetilde{M}_x, \quad v = -\frac{\gamma}{|\gamma|}\widetilde{M}_y = \frac{\omega_0}{|\omega_0|}\widetilde{M}_y = \pm\widetilde{M}_y. \tag{III.16a}$$

Составляющие намагниченности в лабораторной системе координат являются функциями времени и могут индуцировать в катушке измеримое напряжение частоты ω.

Экспериментальная аппаратура, кратко описанная в этой главе ниже, позволяет наблюдать отдельно u и v или различные комбинации этих двух величин.

Когда нет заметного насыщения, т. е. для $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, функцию v, которую по причинам, изложенным ниже, называют поглощением, можно записать в виде

$$v = -\pi|\gamma| H_1 M_0 f_{T_2}(\Delta\omega), \tag{III.17}$$

где $f_{T_2}(\Delta\omega)$ — нормированная лоренцева функция формы (III.9) с полушириной на половине высоты $1/T_2$.

В случае заметного насыщения v можно записать в виде

$$v = \frac{-\pi|\gamma| H_1 M_0}{\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}} f_{T_2'}(\Delta\omega). \tag{III.18}$$

Полуширина $1/T_2'$ в этом случае определяется выражением

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2}\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \tag{III.18a}$$

Таким образом, при наличии насыщения резонансная кривая поглощения v ещё сохраняет лоренцеву форму, но становится шире в отношении

$$\frac{T_2}{T_2'} = \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}.$$

Функция $|v|$ максимальна при резонансе и равна

$$|v|_{\text{макс}} = \frac{|\gamma| H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0. \tag{III.18б}$$

Для малых значений H_1 величина $|v|_{\text{макс}}$ пропорциональна H_1, затем она проходит через максимум при $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$, равный

$$|v|_{\text{макс макс}} = \frac{1}{2} M_0 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}, \tag{III.19}$$

и уменьшается до нуля при дальнейшем увеличении H_1.

Иногда T_2 меньше, чем T_1, так что поперечная намагниченность в стационарном состоянии меньше, чем M_0. Поведении функции u отличается от поведения функции v. Она является нечётной функцией $\Delta\omega$, равной нулю при $\Delta\omega = 0$, и имеет максимум и минимум при

$$\Delta\omega = \pm \frac{\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}}{T_2} = \pm \frac{1}{T_2'}.$$

Максимальное и минимальное значения функции u равны

$$u_{\text{макс}} = -u_{\text{мин}} = \frac{1}{2} |\gamma| H_1 T_2' M_0.$$

При увеличении H_1 величины $|u_{\text{макс}}| = |u_{\text{мин}}|$ непрерывно возрастают, приближаясь к асимптотическому значению

$$|u_{\text{макс}}|_{\text{асимпт}} = |v|_{\text{макс макс}} = \frac{M_0}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \tag{III.20}$$

Составляющая M_z при резонансе ($\Delta\omega = 0$) отличается от M_0 для малых значений H_1 и при возрастании H_1 стремится к нулю.

Удобную геометрическую интерпретацию решений (III.15) можно получить, исключив величины $\Delta\omega$ и H_1 из (III.15). Величины M_z, $\widetilde{M}_x$ и $\widetilde{M}_y$ связаны уравнением эллипсоида с центром в точке $x = y = 0$, $z = {}^1\!/_2\, M_0$ и с осями $2a_x = 2a_y = M_0\sqrt{T_2/T_1}$, $2a_z = M_0$, в чём можно убедиться после несложных алгебраических преобразований. Таким образом, конец вектора $\mathbf{M}$ при изменении H_1 и $\Delta\omega$ движется по поверхности этого эллипсоида. Этим способом легко иллюстрируются все полученные выше результаты для u и v.

Для больших значений H_1 дисперсия остаётся конечной величиной, тогда как поглощение падает до нуля. Это обстоятельство делает предпочтительным наблюдение дисперсии для отыскивания сигналов от образцов с неизвестными временами релаксации. В этом случае можно использовать сильные радиочастотные поля и чувствительные не к поглощению, а к дисперсии методы детектирования, которые будут описаны ниже.

Радиочастотная мощность, поглощённая системой спинов, определяется формулой

$$\frac{dE}{dt} = -P = -\left(\mathbf{M} \cdot \frac{d\mathbf{H}}{dt}\right).$$

Вектор $d\mathbf{H}/dt$ во вращающейся системе координат имеет составляющие $\widetilde{X} = \widetilde{Z} = 0$, $\widetilde{Y} = \omega H_1$, поэтому

$$P = -\left(\mathbf{M}\cdot\frac{d\mathbf{H}}{dt}\right) = -\omega\widetilde{M}_y H_1,$$

или, согласно (III.15),

$$P = \frac{-\omega\gamma H_1^2 T_2}{1+(T_2\Delta\omega)^2+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 = \frac{\chi_0 H_1^2 \omega\omega_0 T_2}{1+(T_2\Delta\omega)^2+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \qquad \text{(III.21)}$$

Учитывая, что $v = (\omega/|\omega_0|)\widetilde{M}_y$, можно записать P в виде $P = -|\omega| H_1 v$, откуда понятно, почему величина v получила название поглощения. Для больших значений H_1 при резонансе P приближается асимптотически к максимальному значению $\chi_0 H_0^2/T_1 = M_0 H_0/T_1$. Можно сказать, что максимальная энергия, которая может быть передана решётке за время T_1, равна $\chi_0 H_0^2$, т. е. удвоенному значению магнитной энергии $^1/_2\,\chi_0 H_0^2$, запасённой в образце при тепловом равновесии. Однако необходимо отметить, что, как будет показано ниже, «сигнал» при детектировании поглощения пропорционален v, а не поглощённой мощности P. Из определения (III.6) радиочастотных восприимчивостей χ' и χ'' и соотношений (III.16) получим

$$\chi'(\omega) = \frac{\widetilde{M}_x}{2H_1}, \qquad \chi''(\omega) = \frac{\widetilde{M}_y}{2H_1}.$$

Используя (III.15) и заменяя M_0 на $\chi_0 H_0 = -\chi_0\omega_0/\gamma$, найдём

$$\begin{aligned} \chi'_R &= -\frac{\frac{1}{2}\,\omega_0\Delta\omega T_2^2}{1+(T_2\Delta\omega)^2+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}\,\chi_0, \\ \chi''_R &= \frac{\frac{1}{2}\,\omega_0 T_2}{1+(T_2\Delta\omega)^2+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}\,\chi_0. \end{aligned} \qquad \text{(III.22)}$$

Выражения для χ'_R и χ''_R можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \chi'_R &= -\frac{1}{2}\,\pi\chi_0\Delta\omega T'_2\omega_0 f_{T'_2}(\Delta\omega), \\ \chi''_R &= \frac{1}{2}\,\frac{\pi\chi_0}{\sqrt{1+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}}\,\omega_0 f_{T'_2}(\Delta\omega), \end{aligned} \qquad \text{(III.23)}$$

где $T'_2 = T_2(1+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{-1/2}$, а $f_{T'_2}(\Delta\omega)$ — нормированная лоренцева функция формы

$$\frac{T'_2}{\pi}\,\frac{1}{1+(T'_2\Delta\omega)^2}.$$

В случае незначительного насыщения получим

$$\begin{aligned} \chi'_R &= -\frac{1}{2}\,\pi\chi_0\omega_0\Delta\omega T_2 f_{T_2}(\Delta\omega), \\ \chi''_R &= \frac{1}{2}\,\pi\chi_0\omega_0 f_{T_2}(\Delta\omega). \end{aligned} \qquad \text{(III.24)}$$

Можно легко убедиться, что восприимчивости $\chi'_R(\omega)$ и $\chi''_R(\omega)$, определённые в (III.24), действительно удовлетворяют соотношениям Крамерса–Кронига (III.8в). С другой стороны, важно отметить, что восприимчивости (III.23), в которых учитывается насыщение, *не* удовлетворяют соотношениям Крамерса–Кронига, как и

должно быть, поскольку реакция системы спинов не зависит линейно от H_1. Легко убедиться, что в этом случае соотношения типа (III.8в) существуют между χ'_R и $\chi''_R(1+\gamma^2H_1^2T_1T_2)^{1/2}$, определёнными выражениями (III.23).

Хорошо известно (но иногда забывается), что восприимчивость ансамбля спинов является тензором, связывающим намагниченность с внешним полем соотношением вида

$$M_i = \sum_j \chi_{ij} H_j.$$

Таким образом, χ'_R и χ''_R, определяемые (III.22), представляют действительную и мнимую части составляющей χ_{xx} тензора восприимчивости. В некоторых схемах детектирования, которые будут описаны ниже, нас интересует составляющая χ_{yx}, которая определяет значения M_y в случае, когда радиочастотное поле приложено вдоль оси OX. Если пренебречь влиянием противоположно вращающейся компоненты радиочастотного поля, то, поскольку намагниченность прецессирует со скоростью ω вокруг оси OZ, имеем $M_y(t) = M_x(t - \pi/2\omega)$, откуда

$$\chi'_{yx}\cos\omega t + \chi''_{yx}\sin\omega t = \chi'_{xx}\cos\left(\omega t - \frac{1}{2}\pi\right) + \chi''_{xx}\sin\left(\omega t - \frac{1}{2}\pi\right),$$

$$\chi'_{yx} = -\chi''_{xx}, \qquad \chi''_{yx} = \chi'_{xx}.$$

§ 4. СТАЦИОНАРНЫЕ РЕШЕНИЯ В СЛУЧАЕ НЕОДНОРОДНОГО ПОЛЯ

Ширина линии поглощения, особенно для жидких образцов, часто оказывается значительно большей, чем следует из выражений (III.17) и (III.18) ($1/T_2$ в отсутствие насыщения и $1/T'_2$ при наличии насыщения). Это вызвано неоднородностью внешнего поля в пределах образца, приводящей к разбросу ларморовских частот. Предположим, что $h(x)\,dx$ (причём $\int h(x)\,dx = 1$) представляет относительный вес спинов, ларморовские частоты которых ω_0 лежат между $\omega_0^0 + x$ и $\omega_0^0 + x + dx$ (ω_0^0 — значение ларморовской частоты с максимальным весом). Для этих спинов стационарные решения (III.15) справедливы при $-\Delta\omega = \omega_0 - \omega = \omega_0^0 + x - \omega$. Умножая решения (III.15) на $h(x)\,dx$ и интегрируя по x, получаем полную реакцию образца. Как следует из (III.18), для v имеем

$$v = \frac{-\pi|\gamma|H_1M_0}{\sqrt{1+\gamma^2H_1^2T_1T_2}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} f_{T'_2}\big(\omega_0^0 - \omega + x\big)h(x)\,dx. \tag{III.25}$$

Если ширина линии полностью определяется неоднородностью поля, то для всех возможных значений $1/T'_2 = (1/T_2)(1+\gamma^2H_1^2T_1T_2)^{1/2}$ функция $h(x)$ значительно слабее зависит от x, чем $f_{T'_2}(\omega_0^0 - \omega + x)$, которая имеет относительно острый максимум при $\omega_0^0 - \omega + x = 0$. В этом случае v можно записать в виде

$$v = \frac{-\pi|\gamma|H_1M_0}{\sqrt{1+\gamma^2H_1^2T_1T_2}}\, h\big(\omega - \omega_0^0\big). \tag{III.26}$$

Зависимость $|v_{\text{макс}}| = \pi|\gamma|H_1M_0h(0)(1+\gamma^2H_1^2T_1T_2)^{-1/2}$ от H_1, т. е. насыщение, весьма отличается от зависимости, описываемой (III.18б), так как $|v_{\text{макс}}|$ непрерывно возрастает до максимального значения

$$|v_{\text{макс}}|_{\text{асимпт}} = \frac{\pi h(0)}{\sqrt{T_1T_2}}\, M_0, \tag{III.26a}$$

значительно отличающегося от (III.19). Наряду с этим, согласно (III.26), форма функции $v(\omega)$, полностью определяющаяся множителем $h(\omega - \omega_0^0)$, не зависит от H_1.

В дальнейшем полезно ради простоты предположить, что функция формы $h(x)$, характеризующая неоднородность поля, также имеет лоренцеву форму

$$h(x) = \frac{T_2^\dagger}{\pi} \frac{1}{1 + \left(xT_2^\dagger\right)^2}, \tag{III.26б}$$

где $1/T_2^\dagger = \gamma\Delta H$ — полуширина на половине высоты, обусловленная неоднородностью поля. В этом случае интеграл (III.25) можно вычислить точно. Хорошо известно, что результатом свёртки (faltung) двух лоренцевых распределений является тоже лоренцево распределение с шириной, равной сумме ширин исходных распределений.

Если определить $T_2'^*$ как

$$\frac{1}{T_2'^*} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_2^\dagger}, \tag{III.27}$$

а для пренебрежимо малых H_1

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^\dagger},$$

то выражение (III.25) можно переписать в виде

$$v = \frac{-\pi|\gamma|H_1 M_0}{\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}} f_{T_2'^*}\left(\omega - \omega_0^0\right), \tag{III.28}$$

откуда при малых H_1 и отсутствии насыщения получаем

$$v = -\pi|\gamma|H_1 M_0 f_{T_2^*}\left(\omega - \omega_0^0\right). \tag{III.28а}$$

Если

$$\frac{1}{T_2^\dagger} \gg \frac{1}{T_1}, \frac{1}{T_2}, \tag{III.28б}$$

то можно подобрать значения H_1 достаточно большие, чтобы $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$, но в то же время достаточно малые, чтобы

$$\frac{1}{T_2'^*} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_2^\dagger} = \frac{\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}}{T_2} + \frac{1}{T_2^\dagger} \approx \frac{1}{T_2^\dagger}.$$

В этом случае величина $|v_{\text{макс}}|$, согласно (III.28), достигает асимптотического значения

$$|v_{\text{макс}}|_{\text{асимпт}} \approx \frac{M_0 T_2^\dagger}{\sqrt{T_1 T_2}} \approx \frac{M_0}{2}\sqrt{\frac{T_2^\dagger}{T_1}} 2\sqrt{\frac{T_2^\dagger}{T_2}} \ll \frac{M_0}{2}\sqrt{\frac{T_2^\dagger}{T_1}}. \tag{III.29}$$

При дальнейшем увеличении H_1 до такой степени, то величина $1/T_2'$ перестаёт быть малой по сравнению с $1/T_2^\dagger$, функция v продолжает уменьшаться и в конце концов стремится к нулю. Из этого рассуждения следует заключить, что будет неправильным, как это иногда делают, даже качественно учитывать неоднородность внешнего поля, вводя в уравнения Блоха обобщённое время поперечной релаксации T_2^*.

Интересно отметить, что предположение о том, что неоднородность внешнего поля описывается лоренцевой кривой (III.26б), приводит, согласно теореме, доказанной в гл. II, к экспоненциальному характеру затухания

$$\frac{dM_\perp}{dt} = -\frac{M_\perp}{T_2^*}$$

поперечной намагниченности при наблюдении свободной прецессии. Отсюда следует, что сделанное выше четвёртое предположение, согласно которому вклады в $d\mathbf{M}/dt$ от вращательного момента, действующего со стороны внешнего поля (состоящего из постоянного и радиочастотного полей), и от наблюдаемого свободного затухания могут быть просто сложены, в действительности являлось дополнительным предположением относительно условий, при которых справедливы уравнения Блоха, так как в некоторых случаях оно несправедливо.

Существование принципиального различия в природе механизмов уширения, описываемого членом $1/T_2$ в уравнениях Блоха, и уширением, обусловленным неоднородностью поля, станет ещё более ясным в дальнейшем при обсуждении методов спинового эха.

Для вычисления так называемой компоненты дисперсии u используем замечание, сделанное в конце § 3, о том, что при наличии насыщения

$$\chi'_R(\omega_0 + y) = \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}\,\frac{1}{\pi}\,\mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_R(\omega_0 + y')}{y' - y}\,dy'. \qquad \text{(III.30)}$$

Интегрируя это выражение по всем ларморовским частотам $\omega_0 = \omega_0^0 + x$ образца, получаем

$$(\chi'_R)_t = \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}\,\frac{1}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} h(x)\,dx\ \mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_R(\omega_0^0 + x + y')}{y' - y}\,dy'. \qquad \text{(III.31)}$$

Заменяя, далее, χ''_R в (III.31) на его значение (III.23) и переставляя порядок интегрирования, найдём

$$(\chi'_R)_t \approx \frac{1}{2}\,\pi\chi_0\omega_0^0\,\frac{1}{\pi}\,\mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{dy'}{y' - y}\int\limits_{-\infty}^{\infty} h(x) f_{T_2'}\big(\omega_0^0 + x + y'\big)\,dx. \qquad \text{(III.32)}$$

Так как $f_{T_2'}$ изменяется значительно быстрее, чем $h(x)$, и имеет острый максимум при $\omega_0^0 + x + y' = 0$, выражение (III.32) можно переписать в виде

$$(\chi'_R)_t = \frac{1}{2}\,\pi\chi_0\omega_0^0\,\frac{1}{\pi}\,\mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{dy'}{y' - y}\,h\big(-\omega_0^0 - y'\big). \qquad \text{(III.33)}$$

Таким образом, проинтегрированная действительная часть восприимчивости $(\chi'_R)_t$ имеет ту же величину, и кривая дисперсии имеет ту же форму, что и при отсутствии насыщения вообще, а форма кривой поглощения определяется функцией $h(x)$.

Чтобы суммировать полученные результаты, следует учитывать следующие простые правила. При сильном уширении за счёт неоднородности поля форма сигнала поглощения v не изменяется с насыщением, и его абсолютное значение пропорционально $H_1(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{-1/2}$, т. е. поглощение стремится к предельному значению.

Сигнал дисперсии u имеет форму, определённую формой сигнала поглощения, согласно соотношениям Крамерса–Кронига, и линейно зависит от H_1. Эти простые правила нарушаются только при таких значениях H_1, когда ширина $1/T_2'$ вследствие насыщения становится сравнимой с шириной функции распределения h. Из сказанного следует, что неоднородность поля $\Delta H \gg |1/\gamma T_2|$ (например, в плохом магните) вызывает значительное уменьшение стационарной радиочастотной намагниченности.

Предположим, что истинное время релаксации T_2 образца уменьшено каким-то способом до значения, меньшего $1/|\gamma\Delta H|$. Тогда уширение вследствие неоднородности поля будет малым возмущением истинной ширины, и максимальные сигналы поглощения и дисперсии становятся равными $\frac{1}{2} M_0\sqrt{T_2/T_1}$. Если при уменьшении T_2 время релаксации T_1 также уменьшается и становится сравнимым с T_2, то поперечная намагниченность становится приблизительно равной M_0, т. е. наблюдается значительно увеличение сигналов. В гл. VIII будет показано, что при растворении парамагнитных примесей в диамагнитных жидкостях T_1 и T_2 уменьшаются и становятся сравнимыми друг с другом. Этот способ («doping») широко применяется для увеличения стационарных сигналов.

§ 5. ВИДОИЗМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ БЛОХА В СЛУЧАЕ СЛАБЫХ ПОЛЕЙ

Справедливость уравнений Блоха (III.11) и их стационарных решений (III.15) становится проблематичной, когда внешнее постоянное поле H_0 сравнимо как с шириной линии $1/\gamma T_2$ (в эрстедах), так и с амплитудой H_1 радиочастотного поля.

Из теоретических соображений следует, что предположение о релаксации намагниченности к постоянному равновесному значению $M_0 = \chi_0 H_0$ при наличии радиочастотного поля необходимо заменить предположением о релаксации намагниченности к мгновенному значению $\chi_0(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t))$. Это различие, несущественное в сильных полях, становится важным, когда H_0 и H_1 сравнимы по величине.

Как будет показано ниже, предположение относительно релаксации $\mathbf{M}$ к $\chi_0(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t))$ позволяет устранить нежелательную особенность уравнений Блоха. Поглощённая мощность радиочастотного поля, описываемая формулой (III.21), стремится к нулю при уменьшении $H_0 = -\omega_0/\gamma$, даже если частота ω поля имеет конечное значение. Этот результат трудно согласовать с теоретическими представлениями; кроме того, он находится в противоречии с низкочастотными измерениями релаксации, выполненными физиками голландской школы.

Обоснование справедливости видоизменённых уравнений Блоха будет дано в гл. XII; здесь же мы ограничимся обсуждением некоторых вытекающих из них следствий. В гл. XII будет показано, что если H_1 не слишком мало по сравнению с H_0, то условия справедливости простого предположения о релаксации намагниченности к $\chi_0(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t))$ такие же, как и в случае $T_1 = T_2 = T$. Таким образом, будем считать, что видоизменённые уравнения Блоха имеют вид

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}] - \frac{\mathbf{M} - \chi_0\mathbf{H}}{T}. \qquad \text{(III.34)}$$

Теперь необходимо более тщательно исследовать реакцию намагниченности на осциллирующее и вращающееся поля, так как в первом случае влияние противоположно вращающейся компоненты становится заметным, когда H_1 сравнимо с H_0.

Прежде всего рассмотрим стационарные решения в случае вращающегося поля. Используя те же обозначения, что и для (III.14), и полагая $T_1 = T_2$ (III.34), можно

записать (во вращающейся системе координат)

$$\begin{aligned} \frac{d\widetilde{M}_x}{dt} &= -\frac{\widetilde{M}_x - \chi_0 H_1}{T} + \Delta\omega \widetilde{M}_y, \\ \frac{d\widetilde{M}_y}{dt} &= -\Delta\omega \widetilde{M}_x - \frac{\widetilde{M}_y}{T} - \omega_1 M_z, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \omega_1 \widetilde{M}_y - \frac{M_z - M_0}{T}. \end{aligned} \tag{III.35}$$

Выразим поперечные компоненты $\widetilde{M}_x$ и $\widetilde{M}_y$ стационарного решения (III.35) через радиочастотные восприимчивости $\chi_R'^M(\omega)$ и $\chi_R''^M(\omega)$ (индекс R обозначает вращающееся поле, а индекс M напоминает нам, что (III.35) являются видоизменёнными уравнениями Блоха) и найдём

$$\begin{aligned} \chi_R'^M &= \frac{\widetilde{M}_x}{2H_1} = -\frac{1}{2}\,\frac{\omega_0 \Delta\omega T^2 - \left[1 + (\gamma H_1 T)^2\right]}{1 + (T\Delta\omega)^2 + (\gamma H_1 T)^2}\,\chi_0, \\ \chi_R''^M &= -\frac{\widetilde{M}_y}{2H_1} = \frac{1}{2}\,\frac{\omega T}{1 + (T\Delta\omega)^2 + (\gamma H_1 T)^2}\,\chi_0. \end{aligned} \tag{III.36}$$

Если можно пренебречь насыщением (случай $|\gamma| H_1 T \ll 1$), то выражения (III.36) принимают вид

$$\begin{aligned} \chi_R'^M &= \chi_R' + \frac{1}{\omega_0 T}\,\chi_R'', \\ \chi_R''^M &= \chi_R'' - \frac{1}{\omega_0 T}\,\chi_R', \end{aligned} \tag{III.37}$$

где

$$\begin{aligned} \chi_R' &= -\frac{\chi_0}{2}\,\frac{\omega_0 \Delta\omega T^2}{1 + (T\Delta\omega)^2}, \\ \chi_R'' &= \frac{\chi_0}{2}\,\frac{\omega_0 T}{1 + (T\Delta\omega)^2} \end{aligned} \tag{III.37a}$$

— выражения, описывающие восприимчивости для вращающегося поля (III.24); они получены из обычных уравнений Блоха (III.11) при $T_1 = T_2$. Восприимчивости $\chi_R'^M$ и $\chi_R''^M$ в (III.37) удовлетворяют соотношениям Крамерса–Кронига. Это сразу же следует из того, что упомянутым соотношениям удовлетворяют χ_R' и χ_R'' в (III.37a). Для M_z получим выражение

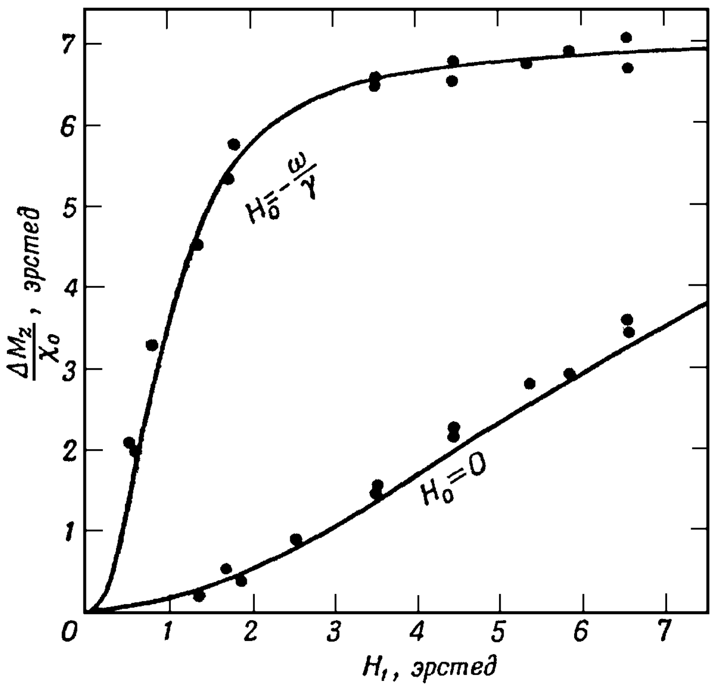
$$M_z = \chi_0 \left[H_0 + \frac{\omega\gamma (H_1 T)^2}{1 + (T\Delta\omega)^2 + (\gamma H_1 T)^2}\right], \tag{III.38}$$

которое следует сравнить с полученным ранее выражением (III.15), переписанным в виде

$$M_z = \chi_0 \left[H_0 + \frac{\omega_0\gamma (H_1 T)^2}{1 + (T\Delta\omega)^2 + (\gamma H_1 T)^2}\right] \tag{III.38a}$$

(напомним, что $\omega_0 = -\gamma H_0$).

При сравнении (III.36) и (III.22), с одной стороны, и (III.38) и (III.38a) — с другой, обнаруживаются интересные особенности видоизменённых уравнений Блоха. Наиболее удивительно, что при $H_0 = -\omega_0/\gamma = 0$ из формулы (III.38) в противоположность (III.38a) вытекает существование отличной от нуля намагниченности M_z. С физической точки зрения это вполне правдоподобный результат. Во вращающейся системе



Фиг. 2. Зависимость величины резонансного сигнала в твёрдом дифенилпикрилгидразиле (ДФПГ) при постоянном поле H_0 от амплитуды радиочастотного поля. Сплошные кривые соответствуют теоретической зависимости (III.38) в предположении, что времена релаксации, измеренные независимо, равны $T_1 = T_2 = T = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$ *сек.*

координат спины «чувствуют» постоянной поле H_e с составляющими $H_z = -\omega/\gamma$, $H_x = H_1$, вокруг которого они прецессируют, релаксируя к $M_x^0 = \chi_0 H_1$. Между положительными и отрицательными значениями M_z симметрия явно отсутствует, что приводит к отличному от нуля стационарному значению M_z. Следствия, вытекающие из формулы (III.38), были проверены экспериментально [1]

На фиг. 2 показана зависимость $\Delta M_z = M_z - \chi_0 H_0$ от напряжённости H_1 вращающегося поля, вытекающая из формулы (III.38) для случаев $H_0 = -\omega/\gamma$ и $H_0 = 0$. На этой же фигуре приведены экспериментальные данные. Прекрасное согласие с теорией показывает, что невидоизменённые уравнения Блоха, которые приводят к значению $M_z = 0$ для $H_0 = 0$, являются несовершенными.

Другая интересная особенность видоизменённых уравнений Блоха состоит в том, что поглощённая мощность $P = 2\chi'' H_1^2 \omega$ не стремится к нулю при уменьшении H_0, так как $\chi_R''^M$ в (III.36) пропорционально ω, а не ω_0.

Отсылая читателя за дальнейшими подробностями к работе [1], перейдём к обсуждению стационарного решения (III.34) для случая линейно поляризованного радиочастотного поля.

Для сравнения с реакцией на вращающееся поле рассмотрим вначале случай, когда $H_0 = 0$. Тогда уравнения (III.34) записываются в виде

$$\begin{aligned}
\frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x - 2\chi_0 H_1 \cos\omega t}{T}, \\
\frac{dM_y}{dt} &= 2\gamma M_z H_1 \cos\omega t - \frac{M_y}{T}, \\
\frac{dM_z}{dt} &= -2\gamma M_y H_1 \cos\omega t - \frac{M_z}{T}.
\end{aligned} \tag{III.39}$$

Точное стационарное решение уравнений (III.39) получается сразу

$$M_y = M_z = 0, \quad M_x = 2\chi_0 H_1 \frac{\cos\omega t + \omega t \sin\omega t}{1 + (\omega T)^2}, \tag{III.39a}$$

откуда

$$\chi' = \chi'_{xx} = \frac{\chi_0}{1 + (\omega T)^2}, \quad \chi'' = \chi''_{xx} = \frac{\chi_0 \omega T}{1 + (\omega T)^2}. \tag{III.40}$$

Остальные компоненты тензора восприимчивости равны нулю. Это — формулы Дебая, хорошо известные в теории диэлектрической дисперсии и релаксации.

Для конечного H_0 и осциллирующего радиочастотного поля $H_x = 2H_1 \cos\omega t$ нельзя найти решение уравнения (III.34) в замкнутой форме. Подобный случай уже встречался в задаче для свободных спинов. Стационарное решение может быть найдено в виде ряда

$$M_i = \sum_{n=0}^{\infty} \left[A_{in} \cos(n\omega t) + B_{in} \sin(n\omega t) \right], \tag{III.41}$$

где i пробегает значения x, y, z.

Появление в (III.41) гармоник с $n > 1$ можно интерпретировать как поглощение системой спинов более чем одного кванта. Это явление уже было отмечено в гл. II в связи с реакцией ансамбля *свободных* спинов на осциллирующее радиочастотное поле (а не на вращающееся). Поведение решений определяется двумя безразмерными параметрами

$$q_0 = |\gamma H_0 T| = |\omega_0 T| \quad \text{и} \quad q_1 = |\gamma H_1 T| = |\omega_1 T|,$$

первый из которых характеризует остроту резонанса, а второй — величину насыщения.

Если пренебречь насыщением, то выражения для χ'^M и χ''^M сразу же получаются из решения (III.37) для вращающегося поля, поскольку линейно поляризованное поле является суперпозицией двух таких полей

$$\begin{aligned} \chi'^M(\omega) &= \chi'^M_R(\omega) + \chi'^M_R(-\omega) = \\ &= \chi'_R(\omega) + \chi'_R(-\omega) + \frac{1}{\omega_0 T}\big(\chi''_R(\omega) + \chi''_R(-\omega)\big), \\ \chi''^M(\omega) &= \chi''^M_R(\omega) - \chi''^M_R(-\omega) = \\ &= \chi''_R(\omega) - \chi''_R(-\omega) - \frac{1}{\omega_0 T}\big(\chi'_R(\omega) - \chi'_R(-\omega)\big). \end{aligned} \tag{III.42}$$

С помощью (III.37) и (III.37a) легко убедиться, что при $|H_0| = |\omega/\gamma| \to 0$ как $\chi'^M(\omega)$, так и $\chi''^M(\omega)$ стремятся к значениям Дебая (III.40).

Если поперечная ядерная намагниченность регистрируется по э. д. с., индуцируемой в катушке, которая располагается под прямым углом к катушке, создающей поле H_1, то необходимо знать $\chi'_{yx}(\omega)$ и $\chi''_{yx}(\omega)$. Последние легко вычисляются как суммы вкладов от реакции образца на обе противоположно вращающиеся составляющие внешнего поля $H_x = 2H_1 \cos\omega t$ и оказываются равными

$$\begin{aligned} \chi'_{yx}(\omega) &= -\left[\chi''^M_R(\omega) + \chi''^M_R(-\omega)\right], \\ \chi''_{yx}(\omega) &= \chi'^M_R(\omega) - \chi'^M_R(-\omega), \end{aligned} \tag{III.43}$$

причём $\chi_R'^M$ и $\chi_R''^M$ определяются выражением (III.37). Мы не будет рассматривать случай линейно поляризованного радиочастотного поля при наличии насыщения, т. е. случай, когда $|\gamma H_1 T| \gg 1$. Если отношение H_1/H_0 мало, то различие между решениями видоизменённых и невидоизменённых уравнений Блоха для вращающегося и линейно поляризованного радиочастотного полей незначительно. Такая задача уже была рассмотрена и решена раньше. С другой стороны, если одновременно $H_1/H_0 \sim 1$ и $|\gamma H_1 T| \sim 1$, то задача чрезвычайно усложняется, ибо необходимо решение системы уравнений с бесконечным числом неизвестным величин A_{in} и B_{in}. Практическое значение этого вопроса в ядерном магнетизме не оправдывает труда, необходимого для решения такой задачи.

B. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ МЕТОДЫ В ЯДЕРНОМ МАГНЕТИЗМЕ

Уравнения Блоха получаются из более простых уравнений $d\mathbf{M} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}]$, справедливых для ансамбля свободных спинов, путём добавления релаксационных членов, которые содержат времена релаксации T_1 и T_2. Физический смысл T_1 как постоянной времени, характеризующей скорость установления теплового равновесия системы спинов с решёткой, совершенно ясен. Во многих случаях можно показать экспериментально, а в некоторых и теоретически, что такой процесс действительно можно описать единственной экспонентой с постоянной времени T_1. Дать однозначное определение T_2 гораздо труднее, и в литературе можно найти противоречивые толкования его смысла.

При макроскопическом подходе, который используется в этой главе, можно дать следующее операционное определение T_2. Экспериментально было показано, что для широкого круга веществ (главным образом жидкостей), находящихся в достаточно однородных полях, движение макроскопического вектора ядерной намагниченности, включая и случай насыщения, точно описывается уравнениями Блоха с соответствующими значениями постоянных T_1 и T_2. Тогда из уравнений Блоха следует, что как обратная ширина ненасыщенной линии, так и постоянная времени свободного затухания поперечной намагниченности равны T_2. Поле можно считать достаточно однородным, если уменьшение размеров образца не приводит к уменьшению ширины линии. Однако на практике для многих жидких образцов такой однородности никогда не удаётся достигнуть, и неоднородность внешнего поля всё ещё остаётся главной причиной, обусловливающей ширину линии даже для самых малых образцов, которые ещё могут давать наблюдаемый сигнал. В этом случае должно быть найдено иное операционное определение для T_2.

§ 6. МЕТОД СПИНОВОГО ЭХА

В гл. II уже было отмечено, что затухание прецессирующей поперечной намагниченности после 90°-импульса, вызванное интерференцией между вкладами от магнитных моментов различных частей образца, прецессирующих с различными ларморовскими частотами, не является необратимым явлением.

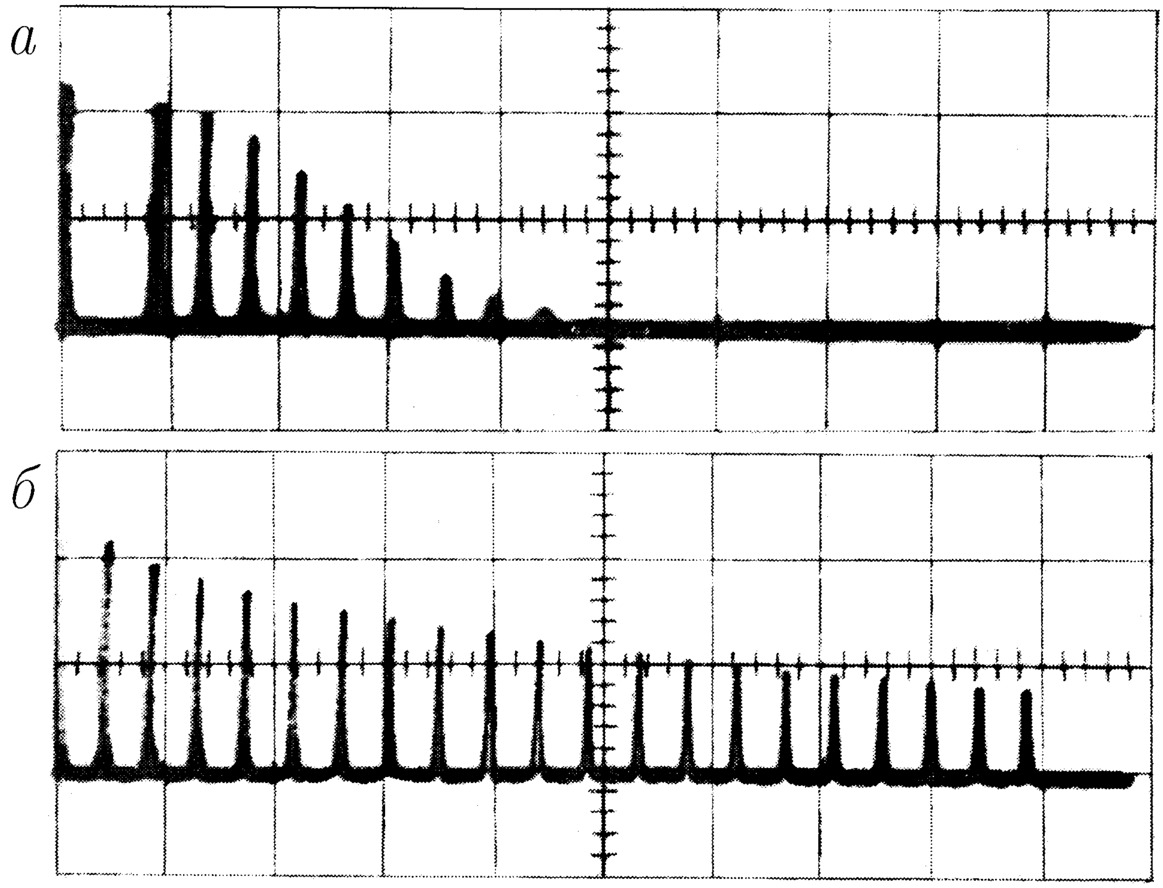
В поле с общей неоднородностью в пределах образца ΔH время жизни прецессирующей намагниченности имеет порядок $(\gamma\Delta H)^{-1}$. После 180°-импульса, отделённого от первого 90°-импульса интервалом времени τ (который может быть гораздо больше, чем $(\gamma\Delta H)^{-1}$), в момент времени 2τ наблюдается сфазирование всех элементарных моментов и восстановление полной поперечной намагниченности, созданной первым им-

пульсом. Такое явление называется спиновым эхом [2]. Эту намагниченность, которая вновь исчезнет за время $\sim |\gamma\Delta H|^{-1}$, можно восстанавливать в моменты времени 4τ, 6τ, $\ldots$, $2n\tau$, $\ldots$ путём наложения последовательных 180°-импульсов в моменты времени 3τ, 5τ, $\ldots$, $(2n-1)\tau$, $\ldots$. Можно показать, что для наблюдения эха восстанавливающий импульс не обязательно должен быть именно 180°, в частности исторически впервые применяли восстанавливающий 90°-импульс [2]. Однако при использовании восстанавливающих 180°-импульсов легче интерпретировать получающиеся результаты, и в настоящее время обычно применяют 180°-импульсы. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением толь этого случая.

Полностью обратимое поведение намагниченности, описываемое таким способом, связано с предположением о наличии свободных спинов, сделанным в гл. II. В реальном образце на спины действуют внутренние магнитные поля, возникающие в результате связей с соседними ядерными спинами или с электронными спинами, если вещество не является идеально диамагнитным. Кроме того, на квадрупольные моменты ядер действуют локальные электрические поля. В жидкостях все эти поля хаотически и быстро изменяются вследствие броуновского движения молекул. В гл. VIII будет показано, при каких вполне общих условиях влияние этих полей вызывает необратимое экспоненциальное затухание поперечной намагниченности с постоянной времени T_2. Считая, что эти условия удовлетворяются, рассмотрим последовательность опытов, каждый из которых начинается с поворота равновесной ядерной намагниченности M_0 90°-импульсом, за которым через время τ, различное в каждом опыте, следует 180°-импульс. Амплитуда эха, наблюдаемого в момент времени 2τ, должна быть пропорциональна $\exp(-2\tau/T_2)$, что может быть использовано для операционного определения и измерения времени релаксации T_2. Этот метод (метод A) [3] отнимает много времени, так как между каждым измерением должно проходить время, в несколько раз большее T_1, чтобы ядерная намагниченность вновь успела достигнуть своего равновесного значения M_0. Другой метод (метод B) [3] состоит в наблюдении после 90°-импульса в момент $t = 0$ амплитуд $f(n)$ эха в моменты времени 2τ, 4τ, $\ldots$, $2n\tau$, $\ldots$, при наложении 180°-импульсов в моменты времени τ, 3τ, $\ldots$, $(2n-1)\tau$, $\ldots$. В этом случае $f(n) = \exp(-2n\tau/T_2)$. Кроме экономии времени, метод B имеет и другое преимущество, которое описано ниже.

а. Диффузия спинов

На фиг. 3 показана серия сигналов эха, полученная методом A, причём сигналы, соответствующие различным значениям τ, получены на одной и той же фотографии путём многократной экспозиции. Совершенно ясно, что их зависимость от τ не является экспоненциальной. Такой поведение объясняется самодиффузией молекул внутри образца, и тем самым ядерных спинов, которые перемещаются в неоднородном внешнем поле [2]. Основное предположение, сделанное в гл. II для объяснения образования эха, состояло в том, что ларморовская частота $\omega_0 = \omega_0^0 + u$ каждого спина (где ω_0^0 — центральная ларморовская частота) считалась неизменной в течение промежутка времени между 90°-импульсом и сигналом эха. В этом случае угол $2u\tau$, на который поворачивается каждый спин (в системе координат, вращающейся с центральной частотой ω_0^0), в течение этого времени будет точно скомпенсирован углом $2u\tau$, на который он будет повёрнут обратно 180°-импульсом. Ясно, что если после первого интервала времени спин продрейфовал в область, где внешнее поле и, следовательно, ларморовская частота $\omega_0^0 + u$ имеют другие значения, компенсация не будет точной, и произойдёт дополнительное затухание поперечной намагниченности. Это затухание очень просто оценить, вводя в уравнение Блоха диффузионный член [4].



Фиг. 3. Последовательности сигналов эха, полученных от протонов в обычной воде. *а* — использовался метод A; *б* — использовался метод B. В противоположность экспоненциальному затуханиюсигналов эха, полученных методом B, затухание сигналов эха, полученных методом A, имеет неэкспоненциальный характер и пропорционально $\exp(-kt^3)$.

Зависящий от времени вектор макроскопической ядерной намагниченности теперь является функцией также и пространственных координат $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, и его движение будет описываться уравнением

$$\frac{\partial \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \gamma\left[\mathbf{M} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)\right] - \frac{M_x \mathbf{i}' + M_y \mathbf{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1}\mathbf{k}' + D\nabla^2\mathbf{M}. \qquad \text{(III.44)}$$

Дополнительный член $D\nabla^2\mathbf{M}$ характеризует вклад от диффузии спинов в скорость изменения намагниченности, рассматриваемой гидродинамически. Строго говоря, $M_0 = \chi_0 H_0(\mathbf{r})$ также является функцией координат, и можно показать [4], что эта зависимость учитывается введением в (III.44) дополнительного члена $-D\nabla^2\mathbf{M}_0$. Его влияние совершенно незначительно для малых градиентов поля, которые имеют место в экспериментах по ядерному магнитному резонансу, и мы не будем его учитывать. Пусть $H_x = H_y = 0$, $H_z = H_0$ — средние значения внешнего поля в пределах образца. В каждой точке образца напряжённость магнитного поля $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ будет несколько различаться вследствие несовершенства магнита. Малые изменения составляющих поля вдоль осей x и y приводят к поправке к ларморовской частоте только во втором порядке, и ими можно пренебречь. Если образец достаточно мал, пространственная зависимость H_z в пределах образца в первом приближении может быть записана в виде

$$H_z = H_0 + (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}).$$

Можно предположить, что вектор $\mathbf{G}$ остаётся постоянным в пределах образца. В этом случае в отсутствие радиочастотного поля из (III.44) вытекает следующее уравнение движения для прецессирующего вектора поперечной намагниченности $m = M_x + iM_y$:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = i\omega_0 m - \frac{m}{T_2} - i\gamma(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})m + D\nabla^2 m. \tag{III.45}$$

Если ввести функцию $\psi(\mathbf{r},\, t)$, определяемую соотношением $m = \psi\exp(i\omega_0 t - t/T_2)$, то получим

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -i\gamma(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})\psi + D\nabla^2\psi. \tag{III.46}$$

Свободная прецессия, описываемая уравнением (III.46), в действительности возмущается восстанавливающими 180°-импульсами. Чтобы выяснить физическую картину в этом случае, предположит вначале, что диффузионный член отсутствует и что используется серия импульсов, как в методе B. (Амплитуда эха, измеренная методом A, естественно, определяется той же самой формулой, что и первое эхо в методе B, и влияние диффузии на результаты метода A можно рассчитать, применяя формулу, учитывающую эти эффекты для метода B.) В системе координат, вращающейся с частотой $\omega = \omega_0^0$, первый 90°-импульс прикладывается вдоль оси OY и ориентирует вектор намагниченности вдоль оси OX. Затем, согласно методу B, прикладывается серия 180°-импульсов в моменты времени τ, 3τ, ..., $(2n-1)\tau$. Будем предполагать (это упрощающее ограничение впоследствии будет опущено), что 180°-импульсы прикладываются вдоль оси OX (а не OY). Каждый импульс вызывает обратный «поворот» фазы прецессирующей в каждой точке намагниченности на удвоенный угол $\alpha = -\gamma(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})\tau$, на который она изменяется во вращающейся системе координат в течение времени τ. Таким образом, ясно, что в моменты времени 2τ, 4τ, ..., $2n\tau$, ... намагниченность в каждой точке будет направлена вдоль оси OX и что между моментами времени $(2n-1)\tau$ и $(2n+1)\tau$ решение ψ уравнения (III.46) в отсутствие диффузионного члена имеет вид

$$\psi = A\exp\bigl\{-i\gamma(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})(t-2n\tau)\bigr\}. \tag{III.47}$$

Если мы теперь попытаемся учесть член $D\nabla^2\psi$, предполагая, что A является в действительности функцией времени (а не координаты) $A(t)$, то с помощью (III.46) получим следующее уравнение для A, справедливое в промежутке времени от $(2n-1)\tau$ до $(2n+1)\tau$:

$$\frac{dA}{dt} = -AD\gamma^2G^2(t-2n\tau)^2. \tag{III.48}$$

Интегрируя (III.48) в пределах от $t = (2n-1)\tau$ до $(2n+1)\tau$, получаем

$$A\bigl((2n+1)\tau\bigr) = A\bigl((2n-1)\tau\bigr)\exp\left(-\frac{2}{3}\,D\gamma^2G^2\tau^3\right),$$

откуда методом индукции найдём

$$A\bigl((2n+1)\tau\bigr) = A(\tau)\exp\left(-\frac{2}{3}\,D\gamma^2G^2\tau^3 n\right). \tag{III.48а}$$

Интегрируя это же уравнение в пределах от $2n\tau$ до $(2n+1)\tau$, получаем

$$\begin{aligned} A(2n\tau) &= A\bigl((2n+1)\tau\bigr)\exp\left(\frac{1}{3}\,D\gamma^2G^2\tau^3\right) = \\ &= A(\tau)\exp\left(\frac{1}{3}\,D\gamma^2G^2\tau^3(2n-1)\right). \end{aligned} \tag{III.48б}$$

Полагая в этом выражении $n = 0$, найдём

$$A(0) = A(\tau)\exp\left(\frac{1}{3}\,D\gamma^2G^2\tau^3\right). \tag{III.48в}$$

Наконец, используя (III.48б) и (III.48в), получаем

$$A(2n\tau) = A(0)\exp\left(-\frac{2}{3}\,D\gamma^2G^2\tau^3 n\right).$$

Поскольку в момент времени $t = 0$ диффузия ещё не успела оказать влияние, то $A(0) = 1$, и благодаря диффузии общее уменьшение амплитуды n-го сигнала эха, наблюдаемого в момент времени $t = 2\pi n$, равно

$$\exp\left(-\frac{2}{3}\,D\gamma^2G^2\tau^3 n\right) = \exp\left(-\frac{1}{3}\,D\gamma^2G^2\tau^2 t\right). \tag{III.49}$$

Такое экспоненциальное затухание со скоростью

$$\frac{1}{T_2^\dagger} = \frac{1}{3}\,D\gamma^2G^2\tau^2, \tag{III.50}$$

по крайней мере в принципе (если не практически), может быть сделано сколь угодно малым путём уменьшения интервалов 2τ между последовательными 180°-импульсами.

Затухание (III.49) должно быть противопоставлено гораздо более быстрому и неэкспоненциальному затуханию

$$\exp\left(-\frac{D\gamma^2G^2t^3}{12}\right) \tag{III.51}$$

для первого сигнала эха, наблюдаемого в момент времени $t = 2\tau$ методом A (при переменном τ). На фиг. 3 видно экспоненциальное затухание сигналов эха, полученных методом B. Однако нужно помнить, что в этом случае измеряемая величина $1/T_2 + 1/T_2^\dagger$, поэтому аппаратурная поправка $1/T_2^\dagger$, определённая в (III.50), должна быть снижена до минимума. Наблюдение затухания (III.51) первого сигнала эха в методе A при известном градиенте поля представляет собой замечательный метод измерения коэффициента самодиффузии D; наиболее точные сведения о самодиффузии в воде были получены именно этим методом.

Основное ограничение точности метода B связано с невозможностью уменьшения τ при увеличении числа n импульсов выше некоторой величины, определяемой условиями эксперимента; это вызвано тем, что неизбежное несовершенство восстанавливающих 180°-импульсов приводит к накапливающемуся эффекту, когда они прикладываются в большом числе. Существуют способы, позволяющие ограничить влияние этих недостатков, но их описание выходит за рамки настоящей книги.

б. Когерентные и некогерентные импульсы

Сделанное выше предположение о том, что восстанавливающий 180°-импульс вращающегося радиочастотного поля направлен вдоль оси OX вращающейся системы координат, подразумевало определённое фазовое соотношение между импульсами применяемого линейно поляризованного радиочастотного поля, одной из составляющих которого являлось вращающееся поле. Предположим также, что для каждого 180°-импульса вращающееся поле каждый раз составляет произвольные углы ψ_1, ψ_2, ...,

ψ_n, ... (некогерентные импульсы) с направлением OX, которое совпадает с направлением прецессирующего вектора намагниченности сразу же после первого 90°-импульса. Ясно, что влияние некогерентности заключается в изменении фазы восстановленной намагниченности n-го эха. Если в момент образования n-го эха $(n-1)$ эхо полностью затухло, что справедливо при условии $\tau \gg |\gamma\Delta H|^{-1}$, то между этими сигналами не будет интерференции, и амплитуда сигнала будет неизменной. Таким образом, сделанное упрощающее предположение о фазовых соотношениях между различными импульсами не затрагивает выводов относительно влияния диффузии.

Для иллюстрации образования спинового эха проведём аналогию между прецессирующими ядерными моментами и группой бегунов на беговой дорожке. Группа бегунов, стартуя одновременно в момент времени $t = 0$, будет постепенно растягиваться вдоль беговой дорожки вследствие различных скоростей движения отдельных бегунов, и, если соревнование продолжается достаточно длительное время, они в конечном счёте будут распределены равномерно по всей длине дорожки. Если спустя время τ после старта все бегуны повернутся и побегут в обратном направлении с теми же скоростями, то все они одновременно закончат бег в момент времени $t = 2\tau$. Наиболее точным аналогом этого примера в ядерном магнетизме был бы, однако, не описанный ранее эксперимент, а скорее такой, в котором направление внешнего постоянного поля быстро обращается в момент времени $t = \tau$ от своего значения H_0 до равного, но противоположного значения $-H_0$, что вызывает изменение направления ларморовской прецессии. Быстрое обращение полей порядка нескольких тысяч эрстед, обычно применяемых в ядерном магнетизме, вряд ли возможно. Однако весьма близкий эксперимент легко осуществить, если постоянное поле представляет собой сумму большого и очень однородного поля H_0 и значительно меньшего неоднородного поля H_0', созданного вспомогательной катушкой и способного погасить прецессирующую намагниченность в течение короткого времени. Ясно, что для того, чтобы вновь сфазировать ядерные спины и получить эхо, достаточно обращения только поля H_0'. Идея нарушения очень однородного поля H_0, в котором свободная прецессия может наблюдаться в течение длительного времени, наложением на него значительно более слабого неоднородного поля H_0', в котором эта прецессия наблюдается только посредством эха, может показаться сомнительной. Позже будет показано, что эксперименты, в принципе весьма подобные вышеописанному, могут быть осуществлены. Спиновое эхо такого рода мы будем называть в дальнейшем «частотным» эхом[1].

Лучшим аналогом рассмотренного ранее типа спинового эха мог бы быть пример с муравьями, ползущими с различными скоростями по краю блина. Поворот блина на 180° приведёт к тому, что муравьи соберутся в кучу, если они будут продолжать ползти в том же самом направлении в пространстве. Согласно этой аналогии, обычное спиновое эхо можно назвать «фазовым» эхом[2].

§ 7. СВОБОДНАЯ ПРЕЦЕССИЯ

В гл. II было показано, что для свободных спинов форма сигнала затухания свободной прецессии является Фурье-преобразованием распределения ларморовских ча-

[1] При наблюдении такого рода спинового эха производится изменение знака частоты ларморовской прецессии. Исходя из аналогии с бегунами, автор в этом случае пользуется термином «эхо типа беговой дорожки», однако при переводе он был заменён на термин «частотное» эхо.— *Прим. ред.*

[2] При наблюдении такого спинового эха производится изменение знака фазы ларморовской прецессии, отсчитываемой от направления оси. Исходя из аналогии с муравьями, ползущими по краю блина, автор пользуется термином «эхо типа блина» («pancake» echo), однако при переводе он был заменён на термин «фазовое» эхо.— *Прим. ред.*

стот. В настоящей главе этот результат обобщён на случай лоренцевой формы линии, обусловленной наличием релаксации и соответствующей экспоненциальному затуханию свободной прецессии. В гл. IV будет показано в общем виде, что форма сигнала свободного затухания является Фурье-преобразованием формы ненасыщенной линии. Таким образом, в отличие от экспериментов со спиновым эхом методы свободной прецессии редко могут дать информацию, недоступную при наблюдении резонансной линии стационарными методами.

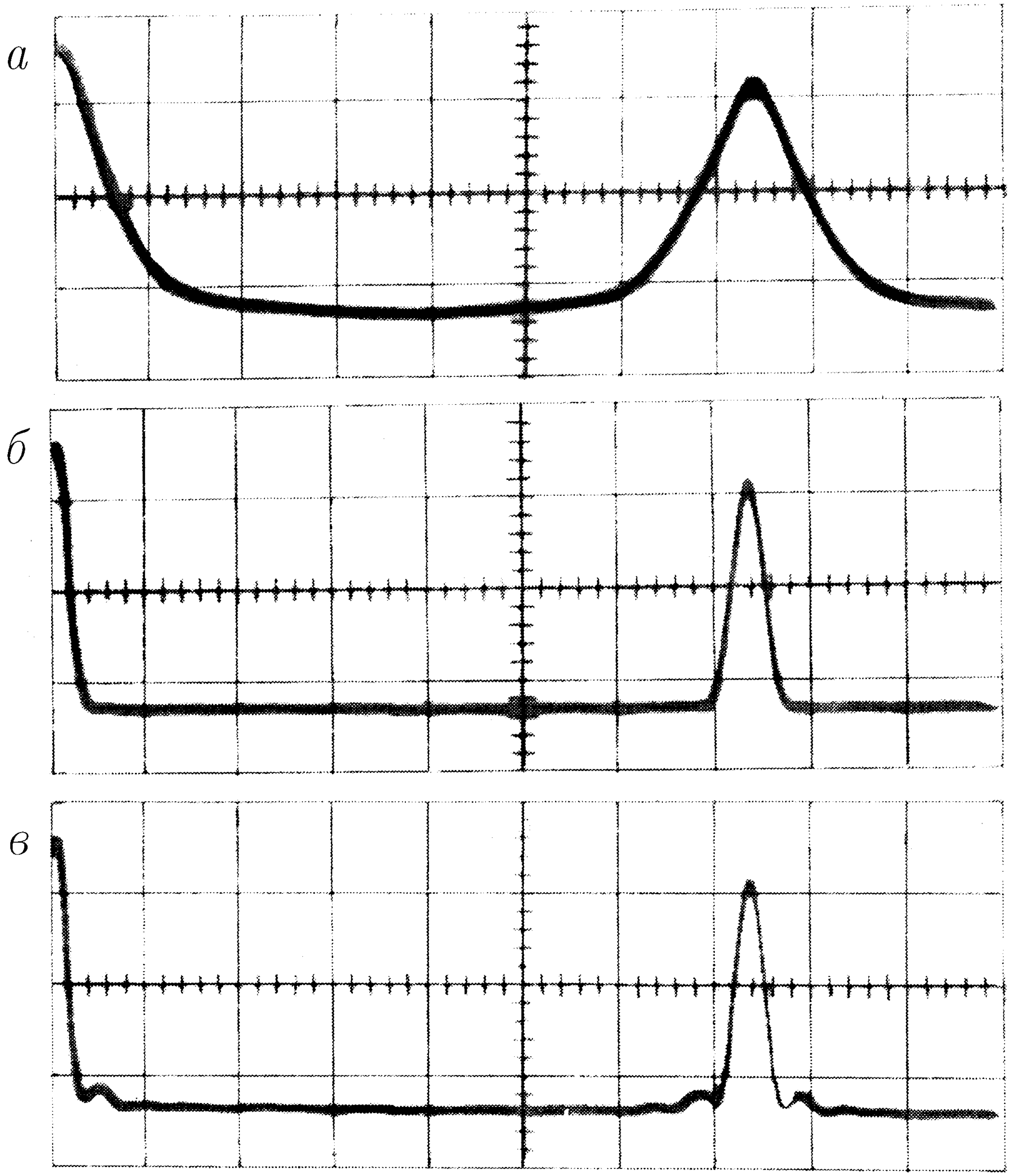
Из рассмотрения механизма образования спинового эха можно заключить, что форму сигнала эха можно представить двумя симметрично расположенными экспонентами. Чем неоднороднее поле, тем сильнее затухание и тем у́же сигнал эха. Это положение иллюстрируется фиг. 4.

Сигнал свободной прецессии, следующий за 90°-импульсом, пропорционален величине постоянной ядерной намагниченности, достигаемой к моменту начала импульса, поэтому при относительной больших T_1 он может быть с успехом использован для измерения постоянной времени процесса нарастания намагниченности до её равновесного значения M_0. Экспериментальная методика заключается в следующем [3]. После того как ядерная намагниченность достигла своего равновесного значения M_0, 180°-импульс придаёт ей значение $M_z = -M_0$. Начиная с этого момента, зависящее от времени значение M_z, вытекающее из уравнения $dM_z/dt = (M_0 - M_z)/T_1$, определяется выражением $M_z(t) = M_0[1 - \exp(-t/T_1)]$ и может быть измерено по величине сигнала, следующего за 90°-импульсом, приложенным в момент t после первого 180°-импульса. Для того чтобы получить кривую $M_z(t)$, необходимо после каждого 90°-импульса сделать паузу порядка нескольких T_1, прежде чем повторить снова 180°-импульс, и через время t после него — 90°-импульс. Это метод типа A. На фиг. 5 показано изменение $M_z(t)$, пропорциональное амплитуде сигналов, следующих за 90°-импульсами для различных значений t. В частности, значение $M_z = 0$ получается при

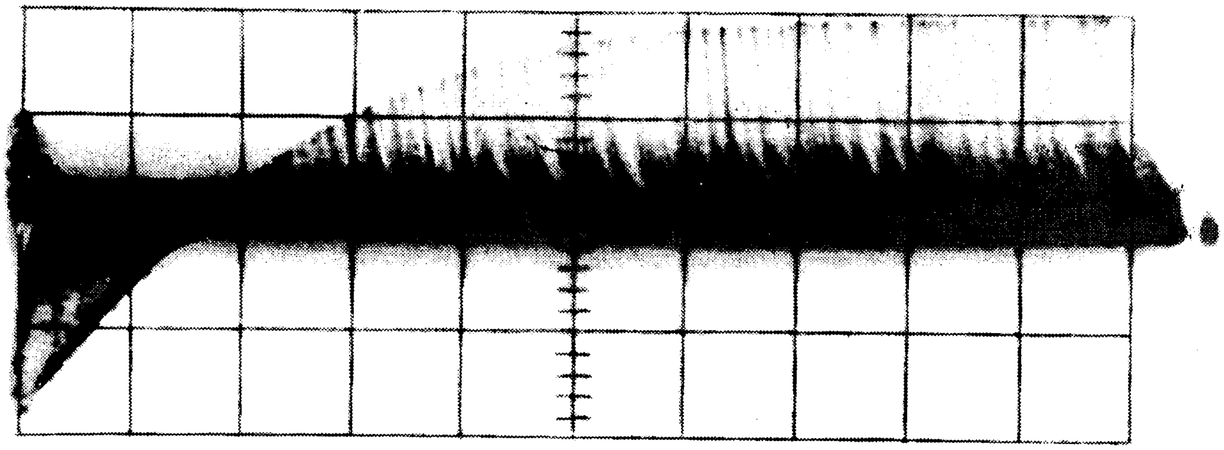
$$t_1 = T_1 \lg 2 = 0,69T_1.$$

а. Свободная прецессия в магнитном поле Земли

Несмотря на эквивалентность двух методов, выражающуюся соотношением Фурье, имеется по крайней мере один случай, когда наблюдение свободной прецессии приводит к лучшим результатам, чем применение стационарных методов. Имеются в виду образцы с большими временами релаксации T_1 в очень слабых полях (например, в магнитном поле Земли). Если предположить, что относительная неоднородность $\Delta H/H_0$ постоянного поля в первом приближении не зависит от H_0, то в случае слабых полей и, в частности, в поле Земли ($H_0 \sim 0,5$ *эрстед*) абсолютная неоднородность ΔH будет очень мала. В случае особенно узких линий, или, другими словами, очень длительной свободной прецессии, наблюдение сигнала затруднено из-за малой величины равновесной намагниченности $M_0 = \chi_0 H_0$. Однако большое время релаксации T_1 позволяет, предварительно поляризовав образец в сильном поле $\mathbf{H} = \mathbf{H}_p + \mathbf{H}_0$ (где $H_p \gg H_0$), в котором намагниченность достигает значения $M_p \approx \chi_0 H_p$, снимать H_p за время, малое по сравнению с T_1, и наблюдать свободную прецессию большой намагниченности M_p в поле H_0 на частоте $\omega_0 = -\gamma H_0$. Особенности эксперимента в некоторой мере зависят от скорости, с которой H уменьшается до значения H_0. Если при непрерывном уменьшении поля H выполняется условие адиабатического прохождения $dH/dt \ll \gamma H^2$, установленное в гл. II, то вектор намагниченности «следует» за мгновенным полем H и в конце концов оказывается направленным вдоль поля Земли H_0. В этом случае для наблюдения свободной прецессии после окончания этого процесса необходимо приложить 90°-импульс.



Фиг. 4. Сигнал свободной прецессии и сигнал эха от протонов воды в образце, расположенном в разных участках воздушного зазора магнита с уменьшающейся однородностью поля. Образец располагался: *а* — в центре магнита, *б* — на расстоянии 2 *см* от центра, *в* — на расстоянии 5 *см* от центра.



Фиг. 5. Фотография, иллюстрирующая измерение времени релаксации T_1. В момент времени $t = 0$ прикладывается 180°-импульс, за ним в момент времени t следует 90°-импульс. Путём многократной экспозиции на фотографии наложены изображения сигналов эха от протонов в воде с примесями, следующие за 90°-импульсами, приложенными в разные моменты времени. Огибающая сигналов описывается выражением $S = S_0[2 - \exp(-t/T_1)]$. Масштаб линейной развертки 5 *мсек* на деление.

В работе [5] описан изящный вариант метода, в котором поляризующее поле изменяется настолько быстро, что вектор намагниченности не успевает за ним следовать и остаётся под прямым углом к полю Земли, индуцируя затем заметный сигнал прецессии. На практике эксперимент проводится в два этапа: сна чала поляризующее поле H_p, созданное соленоидом и перпендикулярное полю Земли, адиабатически (хотя и за время, малое по сравнению с $T_1 \sim 3$ *сек* для воды) уменьшается, скажем, от 100 до 2 или 3 *эрстед*, а затем оставшееся поле H'_p выключается неадиабатически за время, малое по сравнению с $(\gamma H'_p)^{-1}$. Этот же принцип положен в основу действия магнитометра для измерения магнитного поля Земли.

§ 8. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРОХОЖДЕНИЕ

Адиабатическое прохождение как способ обращения вектора ядерной намагниченности при прохождении постоянно поля H_0 через резонансное значение $H_0^* = -\omega/\gamma$ в присутствии радиочастотного поля H_1 с частотой ω был рассмотрен в гл. II. Там было показано, что условие полного обращения вектора намагниченности для свободных спинов имеет вид

$$\frac{dH_0}{dt} \ll \gamma H_1^2. \tag{III.52}$$

Было также показано, что разброс $|\Delta\omega_0| = |\gamma\Delta H|$ ларморовских частот, вызванный неоднородностью ΔH внешнего поля, не влияет на обращение вектора намагниченности. Если $\Delta H \gg H_1$, то максимальное значение поперечной намагниченности в течение прохождения уменьшается в отношении $H_1/\Delta H$, поскольку различные спины образца проходят через резонанс неодновременно. С другой стороны, если $H_1 \gg \Delta H$, то все спины находятся в условии резонанса практически в одно и то же время, и неоднородность поля не влияет на максимальное значение поперечной намагниченности, которое тогда равно M_0. Если мы возьмём в качестве начала отсчёта времени момент прохождения через резонанс, то поперечная намагниченность в момент времени t (t положительно после прохождения и отрицательно до прохождения) будет

равна

$$M_{\text{поперечн}} = \pm M_0 \sin\theta = \pm\frac{M_0H_1}{\sqrt{H_1^2+(H_0-H_0^*)^2}} = \\ = \pm\frac{M_0}{\sqrt{1+\left[t\left(\dot{H}_0/H_1\right)\right]^2}}. \tag{III.53}$$

Знак плюс или минус в (III.53) зависит от того, параллельна или антипараллельна полю H_1 при резонансе поперечная намагниченность (во вращающейся системе координат). Это в свою очередь зависит от того, начиналось ли быстрое прохождение от значения поля, большего ($H_0 > H_0^*$) или меньшего ($H_0 < H_0^*$), чем резонансное. Условием адиабатического прохождения является постоянство угла между $\mathbf{M}$ и эффективным полем $\mathbf{H}_e = \mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0^* + \mathbf{H}_1$; этот угол практически равен нулю, если прохождение начинается от поля намного выше резонансного, и π, если прохождение начинается от поля намного ниже резонансного, откуда и появляется двойной знак в (III.53). (Подчеркнём, что рассматриваемый двойной знак не имеет ничего общего с двойным знаком компоненты поглощения $v = \pm\widetilde{M}_y$ (III.16a).) Если ядерная система спинов удовлетворяет уравнениям Блоха, то легко учесть, что спины не являются свободными. Для этого, кроме условия (III.52), достаточно потребовать, чтобы влияние релаксации было пренебрежимым в течение времени прохождения τ через резонанс

$$\tau \approx \frac{H_1}{dH_0/dt} \ll T_1, T_2. \tag{III.54}$$

Учитывая, что на практике $T_2 \ll T_1$, и объединяя (III.52) и (III.54), получаем

$$\frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{H_1}\left|\frac{dH_0}{dt}\right| \ll |\gamma H_1|. \tag{III.55}$$

Неравенство (III.54) явилось причиной того, что адиабатическое прохождение в литературе называют адиабатическим быстрым прохождением, или просто быстрым прохождением. Известно, что в твёрдых телах уравнения Блоха несправедливы, и постоянная T_2 иногда вводится как мера обратной ширины линии или как время, необходимое для установления внутреннего равновесия между спинами. Важно отметить, что применение условия (III.55) в случае твёрдых тел совершенно неоправдано, а если учесть очень малые времена T_2, с которыми там встречаются, вообще недопустимо. Условия, заменяющие (III.54) для твёрдых тел, будут рассмотрены в гл. XII. Следует отметить, что адиабатическое быстрое прохождение в твёрдых телах наблюдалось при гораздо менее жёстких условиях

$$\frac{1}{T_1} \ll \frac{1}{H_1}\left|\frac{dH_0}{dt}\right| \ll |\gamma H_1| \approx \frac{1}{T_2}. \tag{III.56}$$

а. Применение методов быстрого прохождения

1. Измерение времени релаксации T_1. В случае больших времён релаксации достаточно измерить отношение сигналов, соответствующих двум последовательным быстрым прохождениям, разделённых промежутком времени t. Сигнал, наблюдаемый при первом прохождении, соответствует поперечной намагниченности, которая при правильных условиях эксперимента равна M_0. В конце этого прохождения $M_z = -M_0$, а через t секунд $M_z = M_0[1-2\exp(-t/T_1)]$. Сигнал второго быстрого прохождения через резонанс в обратном направлении пропорционален $-M_z$. Отрицательный знак объясняется тем, что первый и второй сигналы наблюдаются при прохождении с

противоположных сторон от резонанса. В принципе описанный метод подобен методу, использующему сигналы свободной прецессии, наблюдаемые за последовательностью 180°- и 90°-импульсов. Если время t, разделяющее два последовательных быстрых прохождения, мало по сравнению с T_1, то оба сигнала имеют одинаковые знаки, а если $t \gg T_1$, то они имеют противоположные знаки (фиг. 6). Подобные же результаты получаются при наблюдении стационарного состояния, достигаемого при периодическом переходе через резонанс. Для симметричного прохождения наблюдаются два равных и противоположных сигнала. Они соответствуют стационарному значению M_1 ядерной намагниченности M_z, определяемому выражением

$$M_1 = M_0 \frac{1 - \exp(-\tau/T_1)}{1 + \exp(-\tau/T_1)}, \tag{III.57}$$

где время τ — промежуток времени между двумя быстрыми прохождениями в противоположных направлениях. Выражение (III.57) легко получить, записывая условие стационарного состояния: перед самым прохождением намагниченность равна M_1, сразу после прохождения она равна $-M_1$, а через τ секунд она выражается формулой

$$M_z(\tau) - M_0 = (-M_1 - M_0) \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right).$$

Учитывая, что $M_z(\tau) = M_1$, получаем формулу (III.57). Из приведённых выше качественных рассуждений следует, что для $\tau \gg T_1$ имеем $M_1 \approx M_0$. Для $\tau \ll T_1$ намагниченность M_0 очень мала. Фиг. 7 иллюстрирует сказанное выше. Этот же метод можно применить к твёрдым телам; в частности, он был успешно использован в случае металлов [6].

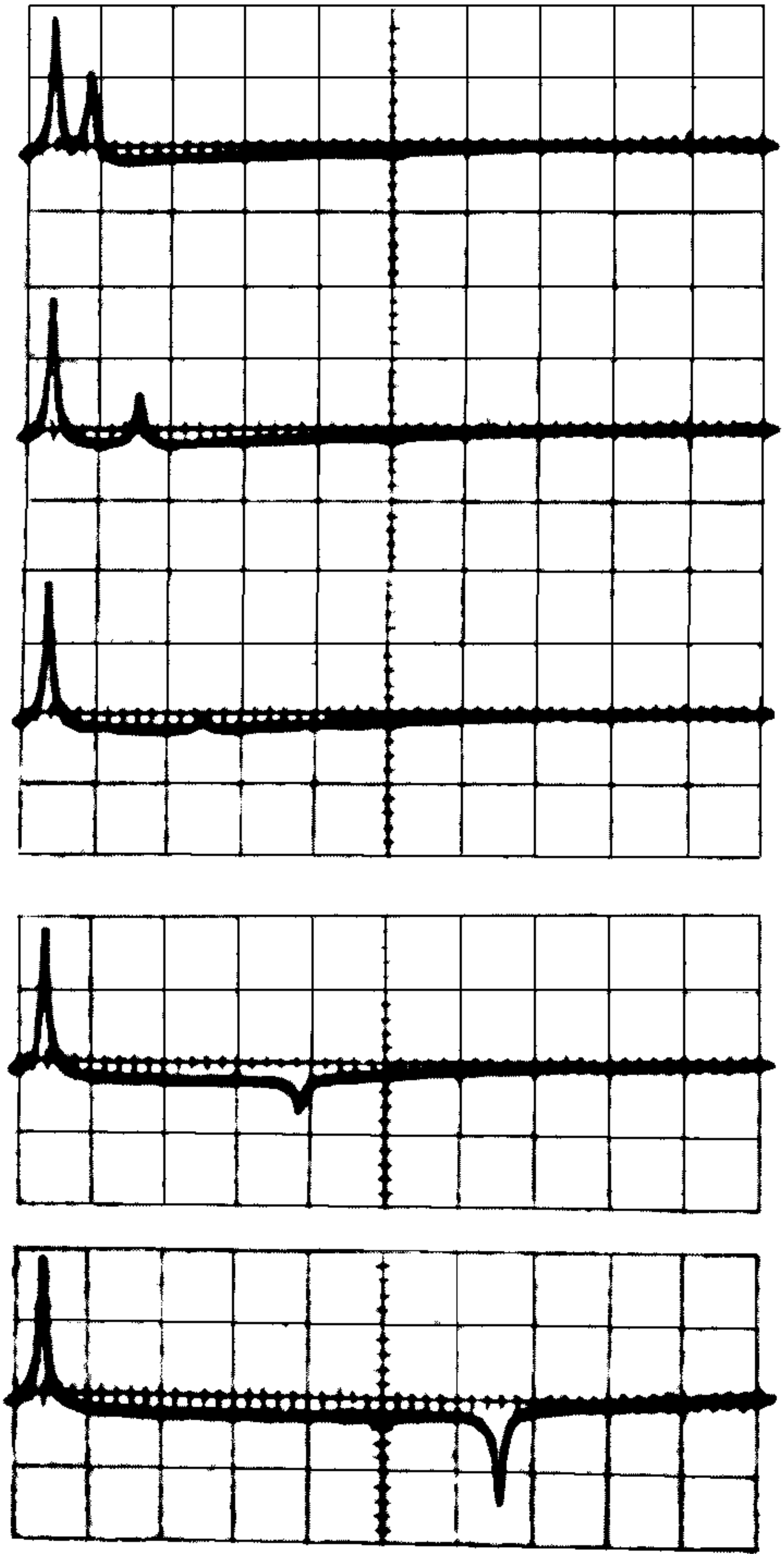
2. Измерение T_2 в жидкостях. Неоднородность внешнего поля H_0 не даёт возможности определить T_2 в жидкостях путём измерения ширины наблюдаемой линии или свободного затухания. Влияние неоднородности удаётся исключить при использовании метода спинового эха, а также при наложении резонансного радиочастотного поля H_1 с амплитудой значительно большей, чем величина общей неоднородности ΔH внешнего поля. Предположим, что в системе координат, вращающейся с частотой $\omega = \omega_0^0$ (средняя ларморовская частота в недостаточно однородном поле), вдоль $H_e = H_1$ каким-то способом получена равновесная ядерная намагниченность M_0. Если $|\gamma H_1| \gg 1/T_1$, $|\gamma H_1| \gg 1/T_2$, то из стационарного решения (III.15) уравнений Блоха приближённо следует, что $\widetilde{M}_x(\infty) = \widetilde{M}_y(\infty) = M_z(\infty) = 0$. Начальные условия имеют вид

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_x &= M_0, \\ \widetilde{M}_y &= M_z = 0, \end{aligned} \tag{III.58}$$

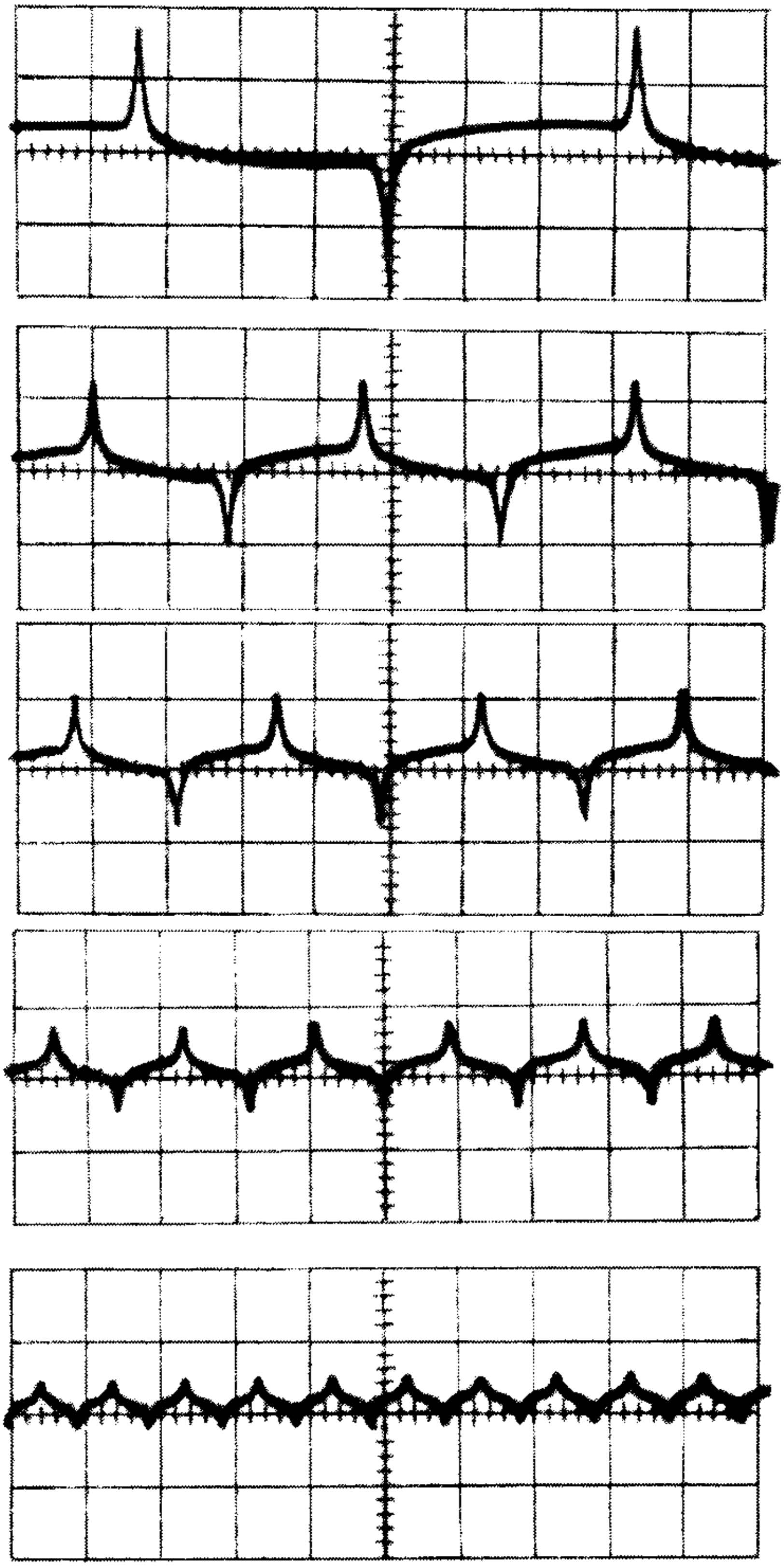
Поэтому вполне разумно ожидать и легко показать с помощью (III.14), что нестационарным решением будет следующее:

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_x &\approx M_0 \exp(-t/T_2), \\ \widetilde{M}_y &\approx M_z = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, появляется возможность измерить T_2 по затуханию поперечной намагниченности. Поскольку вектор намагниченности всё время направлен вдоль H_1, влиянием неоднородности $\delta\mathbf{H}(\mathbf{r})$ внешнего поля можно пренебречь, если $H_1 \gg |\delta\mathbf{H}(\mathbf{r})|$. Вектор намагниченности можно ориентировать вдоль H_1, прикладывая сначала 90°-импульс, который поворачивает M_0 в плоскость XY, но под прямым углом к H_1; затем



Фиг. 6. Фотографии, иллюстрирующие измерение времени релаксации T_1 методом быстрого прохождения. Образец — вода с примесями. Масштаб развёртки 20 *мсек* на деление.



Фиг. 7. Фотографии, иллюстрирующие измерение времени релаксации воды с примесями методом быстрого прохождения. Масштаб развёртки 20 *мсек* на деление. Промежуток времени τ между двумя последовательными прохождениями уменьшается сверху вниз и может быть определён по фотографии. Величина сигнала пропорциональна $(1 - \exp\{-\tau/T_1\})/(1 + \exp\{-\tau/T_1\})$.

немедленно производится фазовый сдвиг на 90° вращающегося поля, ориентирующий вектор намагниченности вдоль $\widetilde{M}_x$ [7].

Другим способом ориентации M вдоль H_1 является быстрое прохождение. В этом случае прохождение нужно начать со значения H_0, лежащего, скажем, намного выше резонансного, и остановить при резонансе, а не намного ниже его, как при измерении T_1. Основная трудность состоит в остановке прохождения точно в резонансе или в сохранении этого совпадения (с резонансным значением) при возможном дрейфе H_0. Неточность фиксирования момента резонанса приводит, согласно (III.15), к большому, не поддающемуся учёту изменению в $\widetilde{M}_x(\infty) \approx [(H_0 - H_0^*)/H_1]M_0(T_2/T_1)$ и заметной ошибке в измеренной величине T_2.

3. Другие применения адиабатического быстрого прохождения. Адиабатическое быстрое прохождение аналогично действию как 180°-импульса, поскольку оно обращает вектор ядерной намагниченности, так и 90°-импульса, поскольку оно создаёт поперечную намагниченность, равную M_0, (последняя обнаруживается по э. д. с., наводимой в катушке). Это обстоятельство позволяет использовать адиабатическое быстрое прохождение как метод обнаружения ядерного резонанса. При благоприятных условиях (большое T_1) этому методу можно отдать предпочтение перед стационарным методом или методом медленного прохождения. Именно метод быстрого прохождения был применён Стэнфордской группой при первом наблюдении протонного резонанса в воде. Этот вопрос будет рассмотрен в разделе Г, посвящённом методам методам детектирования.

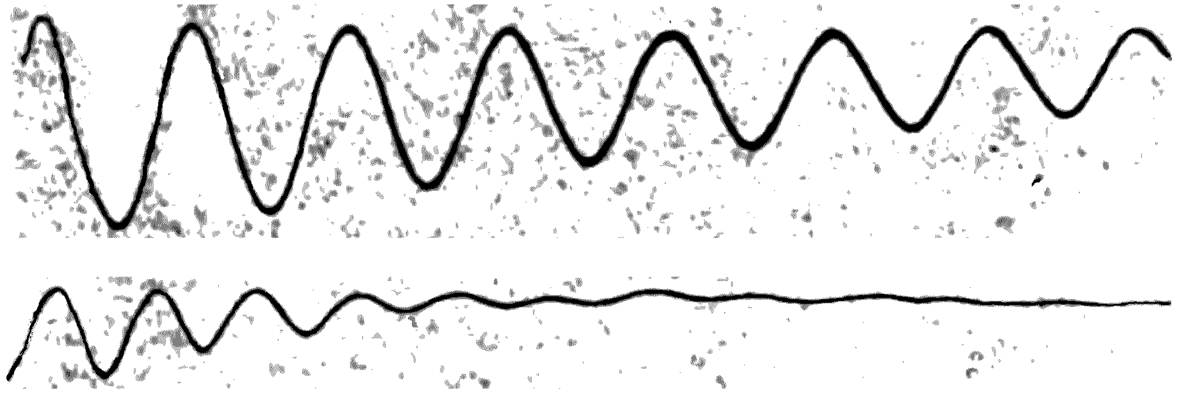
Быстрое прохождение представляет собой также идеальный метод измерения ядерной намагниченности M_z «на лету», когда она отличается от равновесного значения $\chi_0 H_0$, например, при поляризации образца в поле, сильно отличающемся (гораздо большем или гораздо меньшем) от поля, в котором происходит резонанс. Примеры применения этого метода можно найти в гл. V.

§ 9. МЕТОД НЕСТАЦИОНАРНОЙ НУТАЦИИ

В методе нестационарной нутации [8] влияние неоднородности ΔH внешнего поля H_0 на измерение T_2 преодолевается применением сильного радиочастотного поля $H_1 \gg \Delta H$, причём последнее прикладывается к образцу совершенно иным способом, чем в методе быстрого прохождения. Радиочастотное поле H_1 включается внезапно (неадиабатически) в момент времени $t = 0$, и в присутствии этого поля наблюдается последующее движение вектора ядерной намагниченности, которое в этом случае происходит иначе, чем в методах, использующих свободную прецессию и спиновое эхо. Можно провести интересную аналогию между этим экспериментом и свободной прецессией в магнитном поле Земли [5], описанной в § 7. В обоих экспериментах вектор ядерной намагниченности прецессирует вокруг слабого и, следовательно, очень однородного (по абсолютной величине) поля, поэтому прецессию можно наблюдать в течение многих периодов. В одном из экспериментов слабым полем является магнитное поле Земли, и прецессия происходит в лабораторной системе координат; в другом — она происходит во вращающейся системе координат вокруг эффективного поля, которое при резонансе равно H_1. В обоих экспериментах путём поляризации образца в сильном постоянном поле, которое затем внезапно снимается, достигается большая величина ядерной намагниченности. В первом эксперименте это снятие достигается быстрым выключением тока, создающего поляризующее поле; во втором — поле компенсируется во вращающейся системе координат фиктивным полем $\omega/\gamma = -H_0$, внезапно введённым посредством импульса, создающего вращающееся

а

б



Фиг. 8. Фотографии, иллюстрирующие резонанс протонов в глицерине. Длительность временно́й развёртки 0,01 *сек*, *а* — точный резонанс; *б* — H_0 смещено от резонанса на 0,21 *эрстед*.

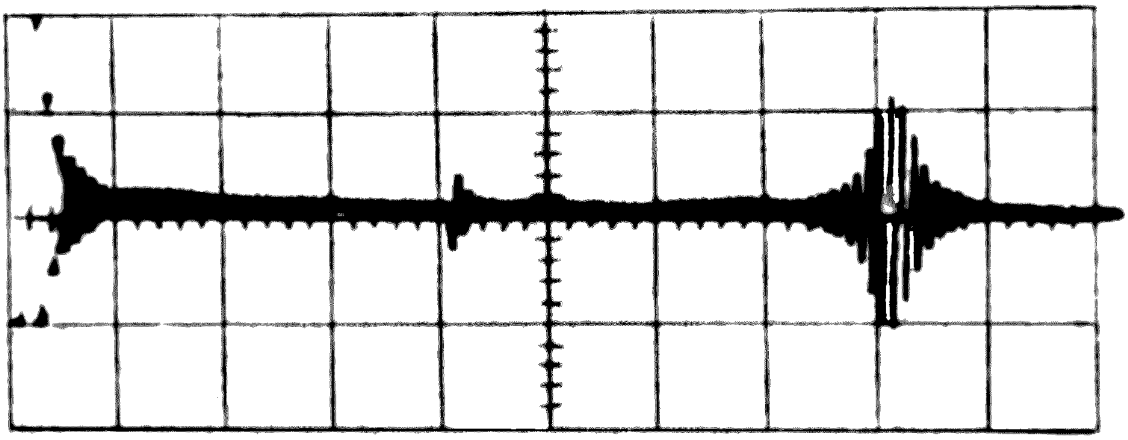
поле H_1. Однако поскольку внешнее поле $H_0 = -\omega_0/\gamma$ не является совершенно однородным, компенсация получается неполной. В результате остаётся эффективное поле (вокруг которого происходит прецессия), равное $\mathbf{H}_e(\mathbf{r}) = \delta H_0(\mathbf{r})\mathbf{k} + H_1\mathbf{i}$ при резонансе и $[H_0 - H_0^* + \delta H_0(\mathbf{r})]\mathbf{k} + H_1\mathbf{i}$ вдали от резонанса. Как было показано выше, влияние неоднородности H_0 в направлениях, перпендикулярных ему, пренебрежимо мало. При $H_1 \gg \Delta H$ влияние ΔH на затухание прецессии представляет собой эффект второго порядка, и, следовательно, при точном резонансе им можно пренебрегать, но вдали от резонанса его нужно учитывать. Фиг. 8 иллюстрирует прецессию вектора намагниченности вокруг эффективного поля при точном резонансе (*а*) и вдали от резонанса (*б*) для случая $|H_0 - H_0^*| \sim H_1$. Затухание, вызванное неоднородностью внешнего поля, проявляется значительно сильнее вдали от резонанса; поэтому условие минимального затухания в этом эксперименте является чувствительным способом определения точного резонанса.

Непосредственно перед включением радиочастотного поля начальные условия для намагниченности имеют вид

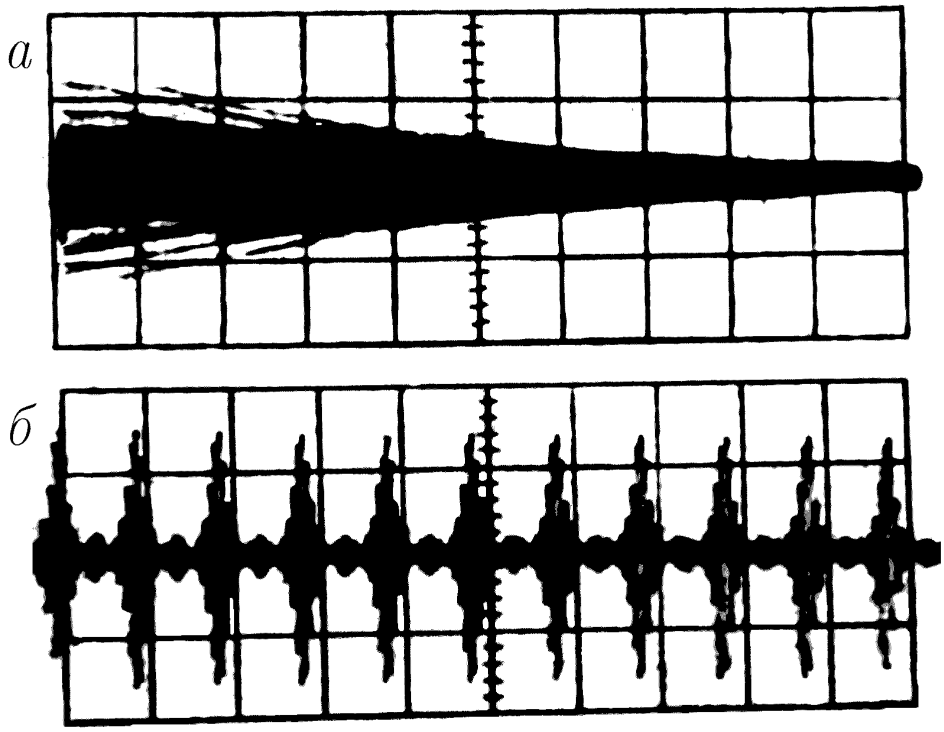
$$\widetilde{M}_x = \widetilde{M}_y = 0, \qquad M_z = M_0. \tag{III.58a}$$

Движение вектора намагниченности после включения радиочастотного поля описывается нестационарным решением уравнений Блоха (III.14) с начальными условиями (III.58a). Разница между методом, рассмотренным в предыдущем разделе, и настоящим методом заключается в различии начальных условий (III.58) и (III.58a). Расчёт довольно прост, но утомителен; детали его даны в работе [8]. Практически представляет интерес только случай, когда $|\gamma H_1| \gg 1/T_2$, $1/T_1$, на котором мы сейчас и остановимся. Пока $1/T_2 \ll \gamma\Delta H$, неоднородность поля не препятствует измерению истинной ширины линии $1/T_2$ в стационарных экспериментах, и применение нестационарных методов не обязательно; пока $H_1 \gg \Delta H$, влияние неоднородности поля не может быть исключено с помощью радиочастотного поля. Вычисления сильно упрощаются при выполнении условия $|\gamma H_1| \gg 1/T_2$; в результате для компоненты поглощения $\widetilde{M}_y = \pm v$ получаем выражение

$$\widetilde{M}_y = -M\sin\theta\exp\left\{-\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\sin^2\theta\right]t\right\}\sin\Omega t, \tag{III.59}$$



Фиг. 9. Фотография, иллюстрирующая сигналы вращательного эха в воде с примесями. Длительность временно́й развёртки 100 *мсек*.



Фиг. 10. Фотографии, иллюстрирующие сигналы вращательного эха типа B в бензоле, очищенном от кислорода. *а* — полная осциллограмма; частота следования импульсов 50 *Гц*; длительность временно́й развёртки 40 *сек*. *б* — часть осциллограммы, растянутой по времени в 100 раз, для изучения структуры сигналов эха.

где

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{H_1}{H_0 - H_0^*},\qquad \Omega = \frac{\omega_1}{\sin\theta} = -\frac{\gamma H_1}{\sin\theta}. \tag{III.59a}$$

При резонансе (III.59) принимает вид

$$\widetilde{M_y} = -M_0 \exp\left\{-\frac{1}{2}t\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)\right\}\sin\omega_1 t. \tag{III.60}$$

В этом случае движение вектора намагниченности представляет собой затухающую прецессию вокруг H_1 с ларморовской частотой $\omega_1 = -\gamma H_1$ и с постоянной затухания $\frac{1}{2}(1/T_1 + 1/T_2)$.

Формулы (III.59) и (III.60) справедливы для совершенно однородного поля H_0. Чтобы получить сигнал при резонансе с учётом неоднородности H_0, нужно подставить $H_0 = H_0^* + \delta H$ в (III.59a) и проинтегрировать (III.59) по функции формы $g(\delta H)$ неоднородности поля. Согласно приведённым выше качественным рассуждениям, при $H_1 \gg \Delta H \approx 1/g(0)$ результат должен отличаться от (III.60) только во втором порядке ΔH. Предполагая, например, гауссову форму $g(\delta H)$ с полной шириной на половине высоты $\Delta H_0 \ll H_1$, получаем [8]

$$\widetilde{M_y} \approx -\frac{M_0}{\left[1+(t/T_H)^2\right]^{1/4}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}\right)t\right\}\sin(\gamma H_1 t + \varphi), \tag{III.61}$$

где φ — медленно меняющаяся функция времени, и

$$T_H = \frac{1}{|\gamma|\Delta H_0}\,\frac{5,6H_1}{\Delta H_0}. \tag{III.61a}$$

Как и следовало ожидать, затухание, вызванное неоднородностью внешнего поля ΔH_0, уменьшается в отношении $\Delta H_0/H_1$ и может быть сделано сколь угодно малым, если H_1 достаточно велико. Поскольку неоднородность H_0 не препятствует независимому измерению T_1, то по известному значению $\frac{1}{2}(1/T_1 + 1/T_2)$ можно определить T_2. Неоднородность поля H_1, которая практически увеличивается значительно быстрее, чем само H_1, ограничивает возможности этого метода, ибо при разумных значениях радиочастотной мощности для создания большего H_1 необходимо уменьшить размеры радиочастотных катушек.

Для преодоления упомянутого затруднения используется метод «вращательного» эха [9]. В этом методе вращающееся радиочастотное поле H_1 обращается в моменты времени τ, 3τ, ..., $(2n-1)\tau$, а в моменты времени 2τ, 4τ, ..., $2n\tau$ наблюдаются сигналы частотного эха. Неоднородности H_0 исключаются сильным полем H_1, а неоднородность H_1 — методом эха. Фиг. 9 и 10 иллюстрируют вращательное эхо соответственно в воде, время релаксации которой было уменьшено растворением в ней парамагнитных ионов, и в свободном от кислорода бензоле.

Г. МЕТОДЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

§ 10. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

Подробное обсуждение экспериментальной методики ядерного магнетизма, вероятно, потребовало бы книги, сравнимой по размерам с настоящей. Поэтому единственная цель этого раздела — высказать некоторые соображения относительно возможностей и ограничений электромагнитного метода детектирования ядерного магнетизма. Читатель, интересующийся существующими и создающимися экспериментальными установками, в настоящей книге не найдёт информации по этому вопросу.

В первую очередь напомним некоторые очень простые свойства радиочастотных катушек. Рассмотрим катушку, состоящую из n витков диаметром d, с общей площадью витков $A = n\pi d^2/4$, индуктивностью L и объёмом V_c. Для простоты предположим, что поле H, созданное током i, проходящим через катушку, однородно внутри и равно нулю вне её. Это предположение справедливо для длинного соленоида и приводит к не очень большим ошибкам для других форм катушек.

Магнитный поток через катушку равен $\Phi = HA = Li$. Энергия магнитного поля, запасённая в катушке, равна $Li^2/2 = V_c H^2/8\pi$, откуда получается следующее приближённое соотношение:

$$L = \frac{4\pi A^2}{V_c}. \tag{III.62}$$

Если ток i гармонически зависит от времени $i = I\cos\omega t$, то добротность катушки Q определяется из соотношения $P = \omega W/Q$, где $P = \frac{1}{2}rI^2$ — мощность, рассеянная на сопротивлении катушки r, $W = \frac{1}{2}LI^2$ — максимальная энергия, запасённая в катушке. Из этого определения получим $Q = L\omega/r$. Для радиочастотных катушек Q обычно имеет порядок величины 100.

Если катушка и параллельно включённый с ней конденсатор C настраиваются на такую частоту ω, что $L\omega^2 C = 1$, то легко видеть, что электродвижущая сила $\mathscr{E}$, индуцированная в катушке, создаст на её концах напряжение $v = Q\mathscr{E}$. Наконец, при вычислении импеданса такой параллельной цепи включённое последовательно сопротивление $r = \omega L/Q$ с большой точностью можно заменить сопротивлением $R = QL\omega$, включённым параллельно катушке.

Обращаясь снова к ядерному магнетизму, рассмотрим пробирку, заполненную водой, и катушку, намотанную вокруг пробирки. Пусть катушка имеет следующие параметры: $d = 1$ *см*, $n = 10$, $Q = 100$ и настроена на частоту 42,6 *МГц*, которая совпадает с ларморовской частотой $\nu_p = |\omega_p|/2\pi = |\gamma_p|H_0/2\pi$ протонов в поле 10^4 *эрстед*, в котором, как предполагается, находится образец. Предположим далее, что радиочастотный импульс, поворачивая M_0 на угол θ, создаёт поперечную намагниченность $M = M_0\sin\theta = \chi_0 H_0 \sin\theta$.

Рассмотрим вопрос об обнаружении свободной прецессии вектора ядерной намагниченности. Следует отметить, что плотность энергии для состояния теплового равновесия отличается от плотности энергии при включении радиочастотного импульса на величину $M_0 H_0(1-\cos\theta) = \chi_0 H_0^2(1-\cos\theta)$, что для $\theta = \pi/2$ составляет $3\cdot 10^{-10}$ *эрг* $\approx$ $\approx 1,8\cdot 10^{10}$ *эВ*. Здесь $3\cdot 10^{-10}$ — восприимчивость протонов в воде при комнатной температуре, полученная по формуле (III.1).

Энергия $7\cdot 10^{22}$ протонов одного кубического сантиметра воды приблизительно равна энергии 10^4 γ-квантов, испущенных ядрами радиоактивного Co^{60}. Это сравнение помогает понять, почему электромагнитные методы детектирования требуют такого большого числа ядерных спинов по сравнению с методами «триггерного» детектирования, рассмотренными в гл. I.

Вычислим теперь напряжение на концах катушки $v = Q\mathscr{E}$, где $\mathscr{E}$ — амплитуда э. д. с., индуцированной в катушке прецессирующим вектором намагниченности; эта амплитуда определяется законом Фарадея

$$\mathscr{E} = 4\pi\omega_0 MA. \tag{III.63}$$

Здесь $A = \frac{1}{4}\pi d^2 n$ — общая площадь катушки, пронизываемая магнитным потоком

$$\mathscr{E}_{\text{вольт}} = 10^{-8}\cdot 4\pi\omega_0 M\cdot \frac{1}{4}\pi d^2 n = 10^{-8}\pi^2\gamma_p H_0^2\chi_0 d^2 n\sin\theta, \tag{III.63а}$$

откуда при $\theta = \pi/2$ для $v = Q\mathscr{E}$ найдём

$$\begin{gathered} v_{\text{вольт}} = 10^{-8}\cdot 2\pi^3 v_p H_0\chi_0 d^2 nQ = \\ = 10^{-8}\cdot 2\pi^3\cdot 42,6\cdot 10^6\cdot 10^4\cdot 3\cdot 10^{-10}\cdot 10\cdot 100 \approx 0,08\ \textit{В} \end{gathered} \tag{III.63в}$$

(последнее значение — явно макроскопическая величина).

Наконец, оценим длительность нестационарного напряжения (III.63). Первое ограничение представляет так называемое неоднородное затухание, т. е. исчезновение поперечной намагниченности вследствие интерференции между вкладами от магнитных моментов различных частей образца, прецессирующих с различными ларморовскими частотами. Постоянная времени этого затухания имеет порядок $(\gamma_p \Delta H)^{-1}$ и в очень хорошем магните при неоднородности поля в пределах образца меньше, скажем, 10^{-4} *эрстед* (или в относительных единицах меньше чем 10^{-8}) равна $|\gamma_p \Delta H|^{-1} \approx 0,4$ *сек.* Однако этот вид затухания не является необратимым; выше мы уже говорили, что при отсутствии других причин затухания прежнюю поперечную намагниченность и, следовательно, прежнее напряжение можно вновь получить сколь угодно раз, применяя восстанавливающие 180°-импульсы. Таким образом, название «неоднородное затухание» нельзя считать вполне подходящим. Второе ограничение связано с истинным (вследствие его необратимости) затуханием, описываемым временем поперечной релаксации T_2. Это затухание обусловлено возмущениями, которые испытывают ядерные спины со стороны их микроскопического окружения. В воде это время приблизительно равно 3 *сек.*

Наконец, третьей причиной, ограничивающей длительность сигнала, является так называемое радиационное затухание (название тоже не совсем удачное). Ясно, что ток, индуцируемый в катушке прецессирующим вектором намагниченности, вызывает рассеивание некоторой мощности в виде джоулева тепла. та потеря энергии может происходить только за счёт ядерной магнитной энергии $-(\mathbf{M} \cdot \mathbf{H})$ образца, что необходимо должно приводить к уменьшению угла между вектором намагниченности и направлением внешнего поля, в котором ядерная магнитная энергия минимальна. Хотя этот процесс в конечном счёте приводит к исчезновению поперечной намагниченности, он едва ли заслуживает названия «затухание», так как не приводит к изменению величины вектора намагниченности. Более того, если прецессия вызвана импульсом, поворачивающим вектор намагниченности на угол $\theta > 90°$, то поперечная намагниченность, изменяющаяся от значения $M_0 \sin\theta$ к своему конечному нулевому значению, пройдёт через максимальное значение M_0 в плоскости, перпендикулярной H_0. Скорость изменения M_z легко рассчитать. Амплитуда $2H_1$ линейно поляризованного магнитного поля, созданного током с амплитудой I, протекающим в катушке с индуктивностью L, определяется выражением $2H_1 A = LI$.

Если цепь настроена в резонанс, то

$$2H_1 = \frac{LI}{A} = \frac{L\mathscr{E}}{rA} = \frac{L}{rA} 4\pi\omega M A = 4\pi Q M = 4\pi Q M_0 \sin\theta. \tag{III.64}$$

Направим ось z вдоль внешнего поля H_0 и ось x вдоль радиочастотного поля. Скорость изменения составляющей M_z равна

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma M_y H_x \tag{III.65}$$

или, поскольку

$$\begin{gathered} M_x = M \sin\omega t, \qquad M_y = M\cos\omega t, \qquad H_x = -2H_1 \cos\omega t, \\ M_z = M_0 \cos\theta, \qquad M = M_0 \sin\theta, \end{gathered} \tag{III.65a}$$

то

$$\frac{d}{dt}(M_0 \cos\theta) = 4\pi Q \gamma M_0^2 \sin^2\theta \cos^2\omega t.$$

Усредняя это выражение по периоду ларморовской прецессии, получаем

$$\frac{d\theta}{dt} = -2\pi Q \gamma M_0 \sin\theta, \tag{III.66}$$

откуда после интегрирования найдём

$$\operatorname{tg}\frac{1}{2}\theta = \left(\operatorname{tg}\frac{1}{2}\theta\right)_0 \exp(-2\pi Q\gamma M_0 t).$$

Постоянная времени

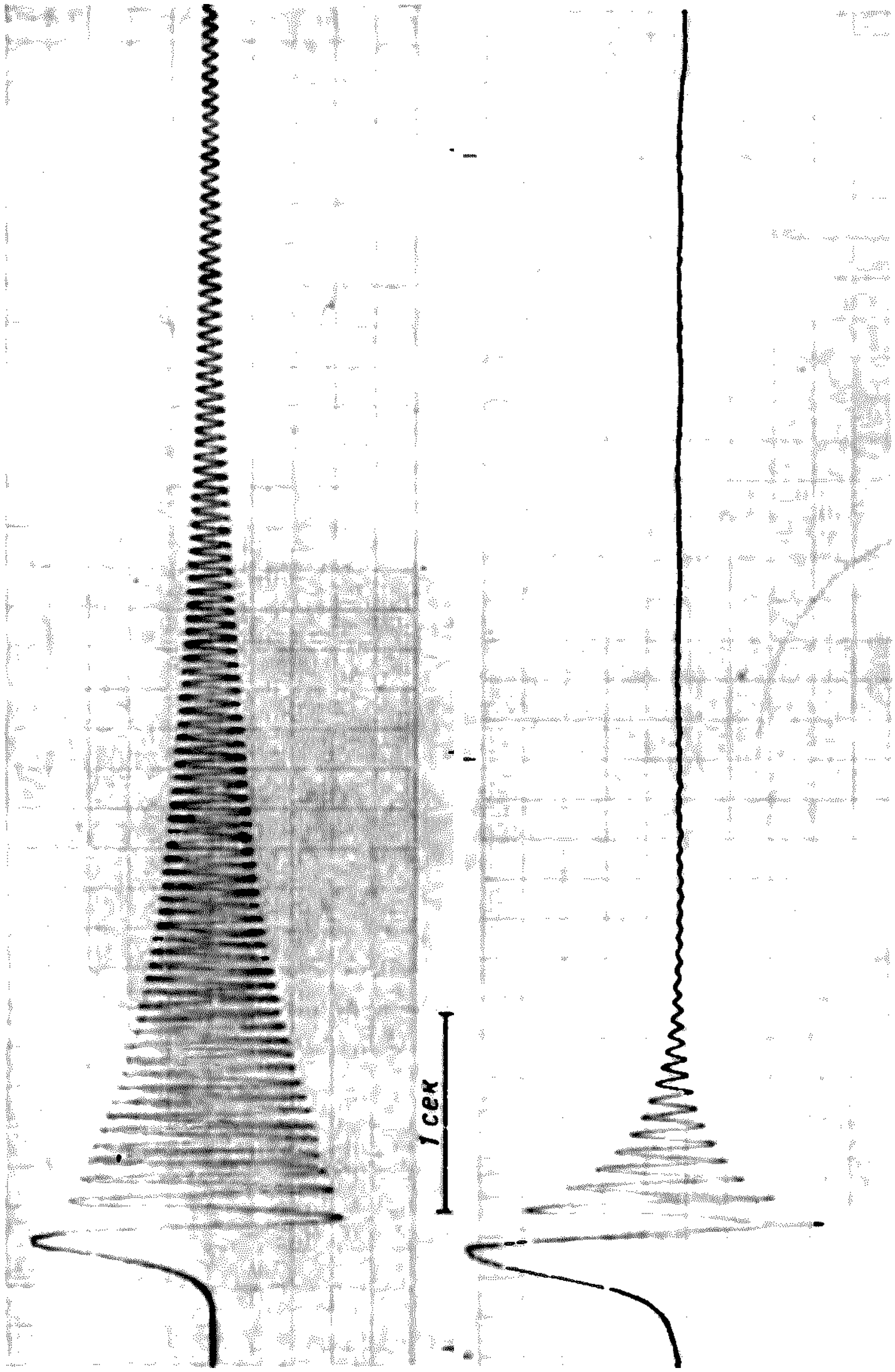
$$\tau = (2\pi Q\gamma M_0)^{-1} = (2\pi Q\chi_0\omega_0)^{-1} = \left(4\pi^2 Q\chi_0\nu_0\right)^{-1} \tag{III.66a}$$

для принятых значений параметров катушки равна $\sim 0,02$ *сек*, т. е. оказывается значительно меньше двух других постоянных времени $|\gamma_p\Delta H|^{-1}$ и T_2, и должна приводить к довольно сильному подавлению свободной прецессии. На фиг. 11 [10] показан сигнал свободной прецессии, полученный: *а*) с ненастроенной резонансной цепью, когда τ увеличивается и радиационное затухание уменьшается в Q раз, и *б*) с той же самой цепью, настроенной на частоту $\omega = \omega_0$. Легко показать (прямым расчётом или с использованием общего соотношения Фурье между сигналом свободной прецессии и сигналом в стационарном эксперименте), что в последнем случае уменьшение поперечной намагниченности благодаря радиационному затуханию проявляется в виде дополнительного уширения резонансной линии порядка $\delta H \sim 1/|\gamma\tau|$ *эрстед*.

Практически применяемые в экспериментах по ядерному магнетизму магниты, за исключением специально построенных для высокого разрешения, обеспечивают неоднородность поля в пределах образца только порядка 10^{-2} *эрстед* (а не 10^{-4} *эрстед*). Таким образом, наблюдение радиационного затухания затруднено, так как оно маскируется более сильным затуханием за счёт неоднородности внешнего поля. На первый взгляд кажется, что радиационное затухание можно наблюдать по огибающей сигналов эха, полученных посредством серии из большого числа 180°-импульсов. Однако в действительности такая точка зрения ошибочна: если при первом эхе вследствие радиационного затухания вектор намагниченности отклонится по направлению к M_0 на угол ε, то следующий 180°-импульс отклонит его в противоположном направлении на тот же самый угол, и накапливающегося эффекта на огибающей сигналов эха не будет.

Приведённые выше оценки могут создать впечатление, что напряжение ядерных сигналов составляет многие милливольты и что радиационное затухание может быть только уширяющим механизмом. Этот вывод, вообще говоря, неверен. Согласно (III.63a), напряжение сигнала пропорционально $\gamma\chi_0$, т. е., согласно соотношению (III.1), $\sim \gamma^3 I(I+1)N$. Эта последняя величина вследствие меньшего гиромагнитного отношения и меньших плотностей N для многих ядер (особенно для редких изотопов) может быть на несколько порядков меньше величины, вычисленной для протонов воды. Кроме того, гораздо более широкие линии, в частности в твёрдых телах, вызывают значительно более быстрое затухание прецессии. Время наблюдения сигнала соответственно уменьшается, что приводит, как скоро станет ясно, к плохому отношению сигнал–шум. Стационарные методы, или методы непрерывного воздействия, в которых реакция системы ядерных спинов на непрерывно действующее радиочастотное поле может наблюдаться в течение длительного времени, применяются, вообще говоря, именно для улучшения этого отношения. Наконец, выше предполагалось, что образец полностью заполняет внутреннюю часть катушки. Легко видеть, что в противном случае, если радиочастотное поле H_1 приблизительно однородно внутри катушки, напряжение (III.63) или (III.63a) уменьшается на фактор заполнения

$$\eta \approx \frac{\text{Объём образца}}{\text{Объём катушки}},$$



а *б*

Фиг. 11. Затухание резонансного сигнала. *а* — радиационное затухание отсутствует (схема расстроена). Постоянная времени затухания ∼1,7 *сек*; *б* — радиационное затухание происходит (схема настроена). Постоянная времени затухания 0,3 *сек*. При значениях параметров, использованных в эксперименте, величина τ, определяемая выражением (III.66а), равна 0,36 *сек*.

который может быть порядка 1/10 или менее. Неоднородность H_1 внутри катушки можно учесть посредством более общего определения фактора заполнения η, но этот вопрос мы не будем здесь рассматривать.

§ 11. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНЫХ ЯДЕРНЫХ СИГНАЛОВ

а. Метод Q-метра

Ток $i = I\cos\omega t = \mathrm{Re}\{I\exp(j\omega t)\}$, протекающий в цилиндрической катушке объёмом V_c и индуктивностью L, создаёт радиочастотное поле $2H_1\cos\omega t$, поляризованное линейно вдоль её оси. Отступая несколько от обозначений, применяемых в других параграфах этой книги, предположим, что $\omega = 2\pi\nu$ — положительная величина. Угловая частота прецессии вектора ядерной намагниченности вокруг H_0, вызванной радиочастотным полем, равна $\varepsilon\omega = \pm\omega$, причём знак зависит от того, будет ли $\omega_0 = -\gamma H_0$ положительно или отрицательно. Поток радиочастотного поля в катушке равен $Li = L\,\mathrm{Re}\{I\exp(j\omega t)\}$. Ядерная намагниченность образца объёмом $V_s = \eta V_c$, расположенного внутри катушки, имеет составляющую, параллельную радиочастотному полю и равную $M_x = \mathrm{Re}\{2\chi H_1\exp(j\omega t)\}$ внутри образца и нулю вне образца. Комплексная радиочастотная восприимчивость $\chi = \chi' - j\chi''$ исчезающе мала всюду, кроме окрестности резонанса. Поток вектора индукции $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$ через катушку равен $\mathrm{Re}\{L(1+4\pi\eta\chi)I\exp(j\omega t)\}$. Таким образом, можно считать, что индуктивность катушки при наличии ядерной намагниченности принимает комплексное значение $(1+4\pi\eta\chi)L$.

На настроенном в резонанс контуре, содержащем катушку с образцом и питающемся от генератора постоянного тока, будет возникать напряжение, пропорциональное его параллельному импедансу, равному

$$Z = \left(\frac{1}{r + j\omega L(1+4\pi\chi\eta)} + jC\omega\right)^{-1}. \tag{III.67}$$

Если контур настроен на такую частоту ω, что $LC\omega^2 = 1$, то

$$Z = R\left(\frac{1+4\pi jQ\eta\chi}{1+4\pi\eta\chi - \frac{j}{Q}}\right)^{-1}. \tag{III.68}$$

Здесь $R = L^2\omega^2/r$ — параллельное сопротивление контура. Хотя радиочастотная восприимчивость и больше в $\omega/\Delta\omega$ раз статической восприимчивости χ_0, она будет, вообще говоря, небольшой. Если исключить случай очень сильных сигналов и предположить $Q \gg 1$, то (III.68) можно переписать в виде

$$Z \approx R(1 - 4\pi j\eta Q\chi) = R(1 - 4\pi\eta Q\chi'' - 4\pi jQ\eta\chi'). \tag{III.69}$$

Когда поле H_0 проходит через резонанс, происходит относительное изменение Z и, следовательно, относительное изменение выходного напряжения $\delta v/v = -4\pi j\eta Q\chi$. Относительное изменение модуля Z пропорционально изменению детектируемого сигнала $|1 - 4\pi jQ\eta\chi| - 1$ и в первом приближении равно $\sim -4\pi\eta Q\chi''$. В таком устройстве дисперсия не наблюдается, и, как отмечалось в § 3, оно неудобно для нахождения неизвестных резонансных линий.

б. Метод моста и метод перпендикулярных катушек

Описанное выше устройство обладает ещё одним недостатком. Ядерный сигнал появляется в виде очень малой модуляции напряжения v_0, существующего и в отсутствие сигнала. Усиление δv до значения $A\delta v$, пригодного для детектирования, привело бы к недопустимо высоким значениям Av_0. Поэтому желательно компенсировать v_0, складывая с ним перед усилением напряжение v_1, почти равное ему по амплитуде и почти противоположное по фазе. В этом случае усиливаемое и детектируемое напряжение будет равно

$$\mathscr{V} = v_0 - v_1 - 4\pi j v_0 Q\eta\chi.$$

Для практических целей желательно избегать полной компенсации и сохранять $|v_0 - v_1| \gg \delta v$. Разности $v_0 - v_1$ можно придать любую фазу относительно v_0. Записывая $v_0 - v_1 = \alpha v_0 \exp(j\varphi)$, где α — вещественная величина, найдём

$$\begin{aligned}\mathscr{V} &= \alpha v_0 e^{j\varphi}\left(1 - \frac{4\pi j Q\eta\chi}{\alpha}\, e^{-j\varphi}\right) = \\ &= \alpha v_0 e^{j\varphi}\left[1 - \frac{4\pi Q\eta}{\alpha}(\chi''\cos\varphi + \chi'\sin\varphi) - j\,\frac{4\pi Q\eta}{\alpha}(\chi'\cos\varphi - \chi''\sin\varphi)\right].\end{aligned} \tag{III.70}$$

При $\varphi = 0$ амплитуда $\mathscr{V}$ в первом приближении зависит только от χ'', а при $\varphi = \pi/2$ — только от χ'. При промежуточных значениях φ она зависит от комбинации χ' и χ''. Осциллограммы фиг. 12 иллюстрируют форму продетектированных сигналов, пропорциональных амплитуде $\mathscr{V}$; Осциллограммы соответствуют: *а* — чистому поглощению, *б* — чистой дисперсии, *в* — их комбинации.

Компенсация напряжений v_0 и v_1 может быть достигнута применением стандартных мостовых схем.

Другой способ упомянутой компенсации состоит в применении системы перпендикулярных катушек. В этом случае управляющее радиочастотное поле $2H_1\cos\omega t$ создаётся в передающей катушке, расположенной вдоль оси OX, в то время как напряжение δv, индуцированное прецессирующим вектором намагниченности, снимается с приёмной катушки, ориентированной вдоль оси OY и перпендикулярной оси передающей катушки. Если перпендикулярность катушек выдержана настолько точно, что магнитный поток, созданный передающей катушкой, не пересекает приёмной катушки, то напряжение, индуцированное в последней прецессирующим с угловой скоростью $\varepsilon\omega$ вектором намагниченности, будет пропорционально

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}M_y(t) &= \frac{d}{dt}\left[M_x\left(t - \frac{\varepsilon\pi}{2\omega}\right)\right] = \\ &= \frac{d}{dt}\left[\chi'(\omega)\cos\left(\omega t - \frac{1}{2}\,\varepsilon\pi\right) + \chi''(\omega)\sin\left(\omega t - \frac{1}{2}\,\varepsilon\pi\right)\right] = \\ &= \varepsilon\omega\big(\chi'(\omega)\cos\omega t + \chi''(\omega)\sin\omega t\big),\end{aligned} \tag{III.71}$$

и его амплитуда пропорциональна $[\chi'^2(\omega) + \chi''^2(\omega)]^{1/2}$. Если поля катушек не строго перпендикулярны, а образуют угол $\pi/2 - \theta$, то возникает поток утечки приёмной катушки, пропорциональный $\sin\theta\cos\omega t$, который индуцирует в ней напряжение утечки

$$\mathscr{V}_L = A\omega\sin\theta\sin\omega t, \tag{III.71a}$$

складывающееся с δv. При $\mathscr{V}_L \gg \delta v$ изменение амплитуды напряжения на приёмной катушке при резонансе равно

$$|\mathscr{V}_L + \delta v| - |\mathscr{V}_L| \sim \varepsilon\omega\chi''(\omega). \tag{III.72}$$

Таким образом, существование потока утечки при использовании скрещенных катушек позволяет наблюдать не $[\chi'^2+\chi''^2]^{1/2}$, а $\chi''(\omega)$. Этот метод имеет другую интересную особенность, вытекающую из формулы (III.72): детектируемое изменение амплитуды напряжения имеет знак, который при прочих равных условиях изменяется в соответствии с изменением знака ω_0, т. е. с изменением знака γ. Можно получить относительные знаки двух ядерных моментов $\gamma\hbar I$ и $\gamma'\hbar I'$, сравнивая их сигналы при только что описанных условиях на одной и той же частоте и при одном и том же потоке утечки (но в разных постоянных полях).

Таким образом, система перпендикулярных катушек обеспечивает получение дополнительной информации — относительного знака ядерных моментов, — которая не может быть получена в приборах с одной катушкой.

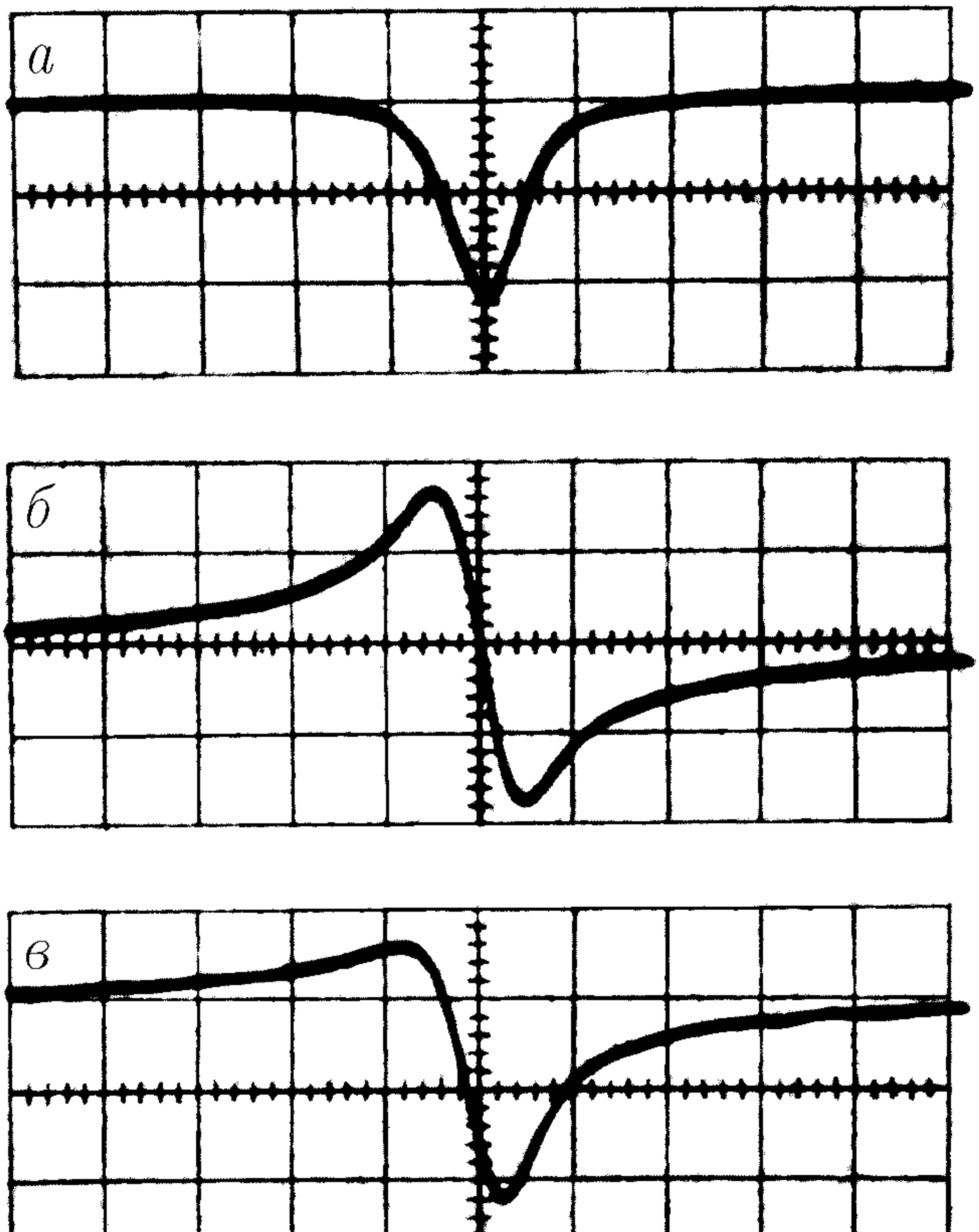
Были разработаны различные способы возбуждения в приёмной катушке напряжения, пропорционального $\cos\omega t$, а $\sin\omega t$, позволяющие наблюдать не χ'', а χ'. Мы не будем их здесь описывать.

в. Генератор слабых колебаний

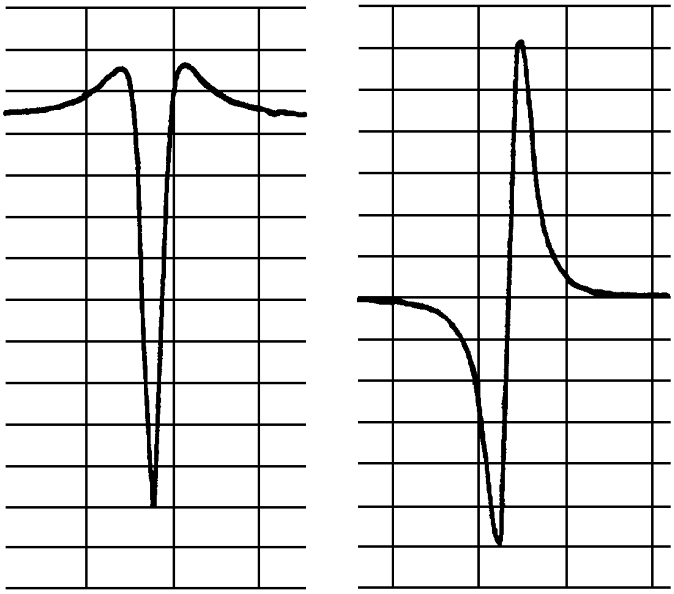
Принцип работы генератора слабых колебаний, называемого «коробкой Паунда», заключается в следующем: амплитуда колебаний радиочастотного генератора уменьшается, когда увеличивается его нагрузка (условно представленная в виде параллельной проводимости в его выходной настроенной в резонанс цепи). Это уменьшение тем сильнее, чем меньше начальная амплитуда колебаний. Образец с ядерными спинами, помещённый в катушку резонансного контура генератора, будет поглощать при резонансе энергию радиочастотного поля и может рассматриваться как дополнительная нагрузка. Уменьшение амплитуды колебаний используется для обнаружения резонанса. Таким способом можно обнаруживать только мнимую часть χ'' комплексной ядерной радиочастотной восприимчивости, описывающую поглощение. Простота и лёгкость перестройки частоты в широких пределах (в противоположность мостовым схемам) являются главными преимуществами генератора слабых колебаний. Основной недостаток его состоит в трудностях получения очень слабых радиочастотных полей H_1, необходимых иногда для того, чтобы избежать насыщения в случае образцов с большими временами релаксации T_1 или сильных полей H_1, применяемых при наблюдении очень малых времён релаксации. Первая трудность связана с существованием минимальной амплитуды колебаний, ниже которой работа генератора становится неустойчивой, а вторая обусловлена чрезмерными шумами, которые появляются при больших амплитудах колебаний.

г. Низкочастотная модуляция, узкополосное усиление, фазочувствительное детектирование, отношение сигнал – шум

Во всех описанных здесь приборах явление магнитного резонанса проявляется в виде малого изменения радиочастотного напряжения на выходе прибора. Следовательно, в случае линейного детектора, т. е. прибора, на выходе которого возникает постоянное напряжение, пропорциональное амплитуде входного радиочастотного напряжения, резонанс будет проявляться в виде малого изменения выходного постоянного напряжения, пропорционального изменению амплитуды радиочастотных колебаний на входе. Это изменение можно отличить от изменений, вызванных нестабильностью аппаратуры, по его зависимости от внешнего поля H_0. Модуляция поля H_0 со звуковой частотой Ω и с амплитудой, большей ширины линии, вызовет периодическое изменение со временем детектируемой амплитуды резонансного сигнала $S(t)$ с периодом $2\pi/\Omega$; сигнал $S(t)$ может быть отделён от постоянной части детектируемого



Фиг. 12. Осциллограммы сигналов резонанса от воды с большим количеством примесей, полученные методом медленного прохождения. *а* — поглощение, *б* — дисперсия, *в* — смесь поглощения и дисперсии. Масштаб развёртки: 100 *мсек* на деление; 0,2 *эрстед* на деление.



Фиг. 13. Сигналы производных поглощения и дисперсии в воде с большим количеством примесей. Полуширина на половине высоты 0,45 *эрстед*; амплитуда модуляции 0,05 *эрстед*.

напряжения при помощи частотного фильтра. Таким образом, установка оказывается нечувствительной к случайным изменениям напряжения.

Для очень слабых сигналов основная проблема состоит в улучшении отношения сигнал – шум. Средняя мощность шумов, существующих в интервале частот $\Delta\nu$, равна $4kT\Delta\nu$, поэтому узкополосный усилитель, расположенный в схеме за детектором, будет значительно уменьшать шум. Чтобы уменьшить искажение сигнала $S(t)$ прибором с узкой полосой пропускания $\Delta\nu$, часто применяется модуляция поля с амплитудой, гораздо меньшей ширины линии. В этом случае сигнал $S(t)$ в хорошем приближении будет пропорционален

$$\frac{d\chi'}{d\omega}\cos(\Omega t+\varphi) \qquad \text{или} \qquad \frac{d\chi''}{d\omega}\cos(\Omega t+\varphi),$$

в зависимости от того, какая из величин χ' или χ'' выбрана для наблюдения. Таким образом, продетектированная амплитуда низкочастотного сигнала прямо пропорциональна производной χ' или χ''. Если одновременно с модуляцией постоянного поля по закону

$$H = H_0 + H_m\cos\Omega t$$

непрерывно медленно изменять (сканировать) центральное значение H_0, то можно измерить величину производной в различных точках резонансной кривой. На фиг. 13 показаны сигналы, полученные таким способом и пропорциональные производным χ' и χ''.

При сильных же сигналах с большим отношением сигнал – шум можно использовать широкополосные усилители. В этом случае на осциллографе может быть получена полная кривая χ' или χ'' без искажения при модуляции поля с амплитудой, в несколько раз большей ширины линии.

1. Синхронное детектирование и отношение сигнал – шум. Рассмотрим кратко вопрос об отношении сигнал – шум и обсудим принцип действия прибора, известного под названием синхронного детектора и предназначенного для увеличения

этого отношения в случае очень слабых сигналов. Поскольку шум является существенно случайным явлением и описывается случайными функциями, то мы отсылаем читателя к главе VIII, § 4, где кратко рассмотрены основные особенности таких функций.

Напряжение шумов $v(t)$ на выходе радиоэлектронной схемы является случайной функцией времени. Невозможно сделать какие-либо предсказания относительно его значения в любой момент времени t, но можно точно вычислить набор соответствующих средних (взятых по статистическому ансамблю) величин, например, таких, как $\overline{v(t)}$ и $\overline{v^2(t)}$, функция корреляции шума $G(\tau) = \overline{v(t)v(t+\tau)}$ и её спектральная плотность

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau)e^{-i\omega\tau}d\tau.$$

Среднее значение $\overline{v(t)}$ равно нулю, а среднеквадратичное значение $\overline{v^2(t)}$, согласно выражению (VIII.17), равно

$$\overline{v^2(t)} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)\,d\omega. \qquad \text{(III.73)}$$

Ранее мы установили, что средняя мощность шумов, приходящаяся на интервал частот $\Delta\nu$, равна $4kT\Delta\nu$. Остановимся на этом вопросе более подробно. Рассмотрим сопротивление R, находящееся в тепловом равновесии при температуре T, включённое на вход идеального фильтра, обладающего прямоугольной частотной характеристикой со средней частотой Ω и шириной полосы $\Delta\nu = \Delta\Omega/2\pi$. Среднеквадратичное значение напряжения шумов $v(t)$ на выходе фильтра равно

$$\overline{v^2(t)} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)\,d\omega = 4kTR\Delta\nu = 4kTR\,\frac{\Delta\omega}{2\pi} \qquad \text{(III.73a)}$$

и, следовательно, спектральная плотность напряжения шумов на сопротивлении R не зависит от частоты и равна $J(\omega) = 4kTR$ (белый тепловой шум). Если одновременно через фильтр пропускается сигнал $S = S_0\sin\Omega t$ частоты Ω, то отношение сигнал–шум характеризуется выражением

$$\frac{S_0}{\sqrt{\overline{v^2(t)}}}.$$

Согласно (III.73a), оно будет равно $S_0[4kTR\Delta\nu]^{-1/2}$ и будет увеличиваться с уменьшением $\Delta\nu$.

Для очень слабых сигналов ширина полосы пропускания должна быть менее 0,1 *Гц*. Создать низкочастотные усилители с такой узкой полосой пропускания и стабилизировать частоту модуляции Ω в пределах малой части этой полосы очень трудно. Поэтому в устройстве, известном под названием фазочувствительного или синхронного детектора, используется другой метод. Сигнал звуковой частоты усиливается сначала вместе с напряжением шумов, причём ширина полосы пропускания усилителя $\Delta\Omega$ удовлетворяет простому требованию $\Delta\Omega \ll \Omega$, что легко достигается, если $\Delta\Omega$ порядка нескольких герц. Спектральная плотность

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{v(t)v(t+\tau)}e^{-i\omega t}\,d\tau$$

усиленного напряжения шумов $v(t)$ исчезающе мала за пределами ширины полосы пропускания фильтра $\Delta\Omega$, и время корреляции τ_c, характерное для функции корреляции $G(\tau) = \overline{v(t)v(t+\tau)}$, порядка $1/\Delta\Omega$.

В синхронном детекторе выходной сигнал

$$y(t) = S_0 \sin\Omega t + v(t)$$

«смешивается», т. е. умножается на периодическую функцию $F(t)$ с периодом $2\pi/\Omega$ и после этого интегрируется по времени $\theta \gg 1/\Delta\Omega$.

Предположим вначале, что периодическая функция $F(t)$ просто равна $\sin\Omega t$. После смешивания проинтегрированный выходной сигнал будет равен

$$\int_0^\theta y(t)\sin\Omega t\,dt = \frac{1}{2}\,S_0\theta\left(1 - \frac{\sin\Omega\theta}{\Omega\theta}\right) + V(\theta),$$

где

$$V(\theta) = \int_0^\theta v(t')\sin\Omega t'\,dt' = \frac{1}{2i}\int_0^\theta v(t')\left(e^{i\Omega t'} - e^{-i\Omega t'}\right)dt'. \tag{III.74}$$

Поскольку $\Omega\theta \gg \Delta\Omega\theta \gg 1$, первый член в (III.74), описывающий сигнал, очень близок к $S_0\theta/2$. Второй, или шумовой, член $V(\theta)$ представляет собой случайную величину, и определённое заключение можно сделать только относительно его среднеквадратичного значения

$$\overline{V^2(\theta)} = \frac{1}{4}\int_0^\theta dt'\int_0^\theta dt''\,G(t'-t'')\left[e^{i\Omega(t'-t'')} + e^{-i\Omega(t'-t'')} - e^{i\Omega(t'+t'')} - e^{-i\Omega(t'+t'')}\right].$$

Из предположения $\theta \gg 1/\Delta\Omega \sim \tau_c$ следует, что с хорошей точностью

$$\overline{V^2(\theta)} = \frac{1}{2}\,\theta\int_\infty^\infty G(\tau)e^{i\Omega\tau}\,d\tau = \frac{1}{2}\,\theta J(\Omega).$$

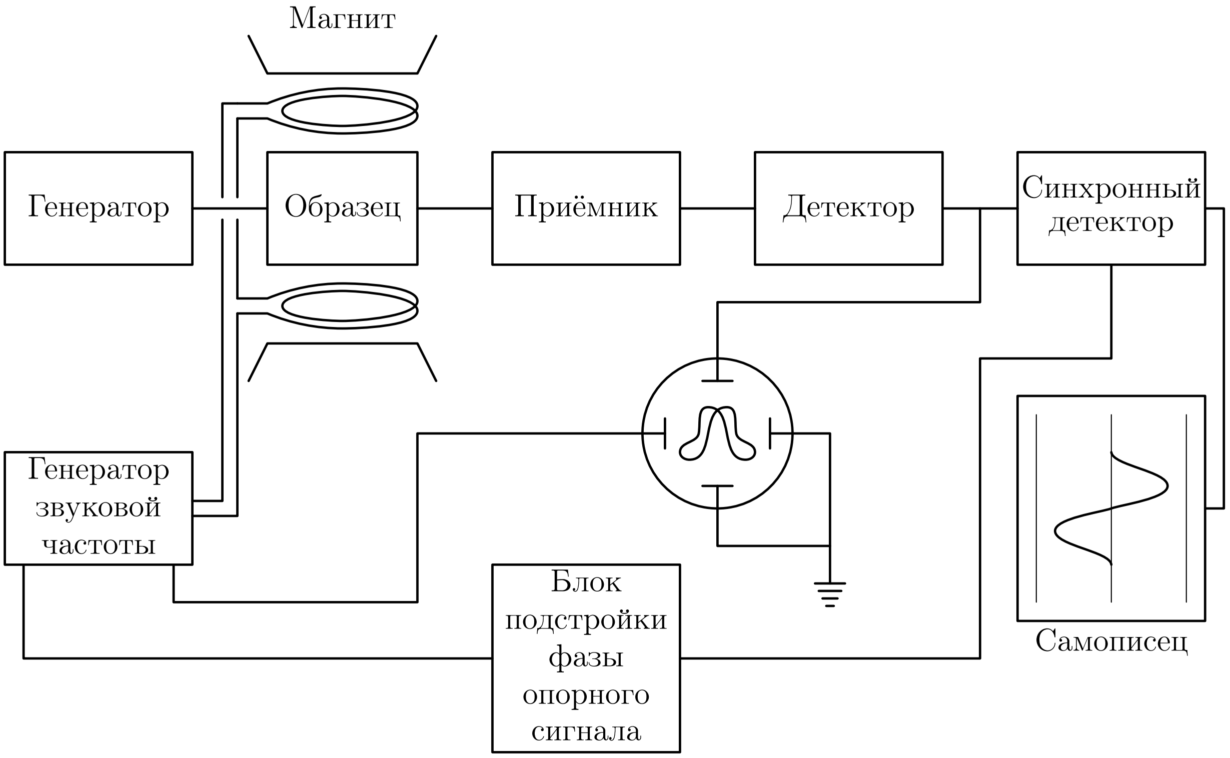
Отношение сигнал–шум в этом случае

$$\frac{1}{2}\,S_0\theta\left[\overline{V^2(\theta)}\right]^{-1/2} = S_0\left[\frac{4kTR}{\frac{1}{2}\theta}\right]^{-1/2}$$

получается таким же, как при применении фильтра с шириной полосы пропускания $\Delta\nu = 2/\theta$. Практически примешиваемая периодическая функция $F(t)$, кроме $\sin\Omega t$, содержит и другие члены. Самым простым способом осуществления умножения выходного сигнала усилителя $y(t)$ на $F(t)$ является применение переключателя, который меняет знак $y(t)$ на обратный в течение каждого полупериода, умножая, таким образом, $y(t)$ на периодическую функцию $F(t)$, равную -1 для $-\pi/\Omega < t < 0$ и $+1$ для $0 < t < \pi/\Omega$.

Разложение в ряд Фурье такой функции имеет вид

$$F(t) = \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\sin\left[(2n+1)\Omega t\right]}{2n+1}.$$



Фиг. 14. Блок-схема установки, предназначенной для наблюдения резонанса методом непрерывного воздействия.

Читатель легко сам убедится, что вклад в результирующий сигнал членов с $n \neq 0$ незначителен, если частота Ω много больше ширины полосы пропускания $\Delta\Omega$ усилителя. Чтобы после интегрирования по большому промежутку времени получалось конечное значение сигнала, между сигналом $S_0 \sin \Omega t$ и $F(t)$ должна существовать фазовая когерентность. Для этого обычно применяют генератор, который создаёт опорное напряжение $F(t)$ и одновременно питает катушки, модулирующие внешнее поле H_0, а следовательно, и сигнал с частотой Ω.

На фиг. 14 представлена блок-схема установки, предназначенной для стационарного детектирования сигналов ядерного магнитного резонанса.

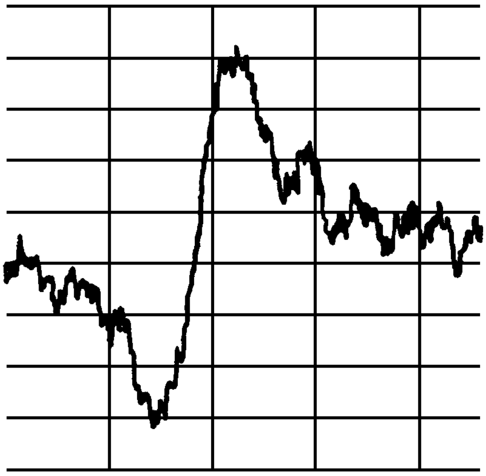
2. Отношение сигнал – шум. Вычислим величину отношения сигнала к шуму, достижимую в магнитном резонансе, при оптимальных условиях, когда $T_1 = T_2$, а уширением, вызванным неоднородностью, можно пренебречь. Эти условия выполняются для жидких образцов с быстрой релаксацией при использовании хороших магнитов. Условию $1/T_2 \gg \gamma\Delta H$, вообще говоря, можно удовлетворить путём добавления в образец парамагнитных примесей со спинами $1/2$, не обладающих квадрупольными моментами (см. гл. VIII). Радиочастотное поле H_1 при наблюдении поглощения имеет величину порядка $1/\gamma T_2$ и много большую $1/\gamma T_2$, если наблюдается дисперсия. В первом случае для максимального значения поперечной намагниченности при любой составляющей будем иметь $M_0/2 = \chi_0 H_0/2$.

Амплитуда радиочастотного напряжения на катушке определяется (III.63)

$$v = \frac{1}{2}\, 4\pi\eta\omega_0\chi_0 H_0 A Q,$$

или, согласно (III.62),

$$v = \frac{1}{2}\, 4\pi\eta\omega_0\chi_0 H_0 Q \sqrt{\frac{LV_c}{4\pi}}. \qquad \text{(III.75)}$$



Фиг. 15. Сигнал резонанса от дейтронов в обычной воде (с примесью). $H_0 = 12000$ *эрстед*; постоянная времени синхронного детектора $\tau = 20$ *сек*. Объём образца $V_S = 2$ *см*^{3}, объём катушки $V_C = 6$ *см*^{3}.

Здесь V_c — объём катушки, а η — фактор заполнения, равный

$$\eta \approx \frac{V_s}{V_c} = \frac{\text{Объём образца}}{\text{Объём катушки}}.$$

Напряжение шумов на той же катушке в интервале частот $\Delta\nu$ равно $\sqrt{4kTR\Delta\nu}$, где $R = QL\omega$ — параллельное сопротивление контура. Если $\Delta\nu$ — ширина полосы пропускания узкополосного низкочастотного усилителя, то отношение сигнал–шум определяется выражением $(v/f)\sqrt{4kTR\Delta\nu}$, где коэффициент $f > 1$ учитывает весь дополнительный шум аппаратуры. Это выражение можно записать в более удобном виде

$$\psi = \frac{\pi}{f}\sqrt{\frac{1}{2}\eta\frac{\nu}{\Delta\nu}Q\chi_0\frac{\chi_0 H_0^2 V_s}{kT}}. \tag{III.76}$$

Таким образом, ψ представляет собой произведение безразмерных величин. В частности, $\chi_0 H_0^2 V_s = V_s M_0 H_0$ — магнитная энергия ядерных спинов образца при тепловом равновесии. Используя приведённые ранее численные значения

$$\eta = 1, \quad \nu = 42{,}6 \text{ МГц}, \quad \Delta\nu = 1 \text{ Гц}, \quad Q = 100,$$
$$\chi_0 = 3\cdot 10^{-10}, \quad H_0 = 10^4 \text{ эрстед}, \quad V_s = 1 \text{ см}^3, \quad T = 300^\circ \text{ K},$$

найдём

$$\psi \approx \frac{1}{f} 2\cdot 10^6. \tag{III.76a}$$

Множитель 2 в (III.76a) не имеет большого значения, поскольку мы стремились оценить только порядок величины. В этом расчёте, между прочим, пренебрегается уменьшением сигнала благодаря низкочастотной модуляции, которое для синусоидальной модуляции учитывается множителем $\sqrt{8}$. Практически при соблюдении всех предосторожностей можно уменьшить значение коэффициента шума f до двух. Огромное отношение сигнал–шум (III.76a) уменьшается только в 100 раз, если использовать полосу пропускания 10 *кГц*, при которой возможна развёртка сигнала на осциллографе.

Используя (III.76а), можно переписать (III.76) в виде

$$\psi = \frac{10^6}{f} V_c^{-1/2} \frac{4}{3} I(I+1) \left(\frac{\gamma}{\gamma_p}\right)^{5/2} \times \\ \times \frac{N}{N_p} V_s \left(\frac{H}{10^4}\right)^{3/2} \left(\frac{Q}{100}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{-3/2} (\Delta\nu)^{-1/2}, \tag{III.77}$$

где соответственно V_c — объём катушки, V_s — объём образца, γ и N — гиромагнитное отношение и число ядерных спинов в 1 *см*^{3}, γ_p и N_p — соответствующие величины для протонов в воде. Множитель V_sN в (III.77) показывает, что для данной катушки отношение сигнал – шум пропорционально общему числу спинов в образце, находящемуся внутри катушки.

В качестве примера вычислим для тех же условий сигнал от дейтронов в обычной воде. В этом случае

$$H_0 = 10^4 \textit{ эрстед}, \quad Q = 100, \quad T = 300^\circ \text{ K}, \quad \frac{N}{N_p} = 1{,}56 \cdot 10^{-4}, \\ \frac{\gamma}{\gamma_p} = 0{,}152, \quad \frac{4}{3} I(I+1) = \frac{8}{3},$$

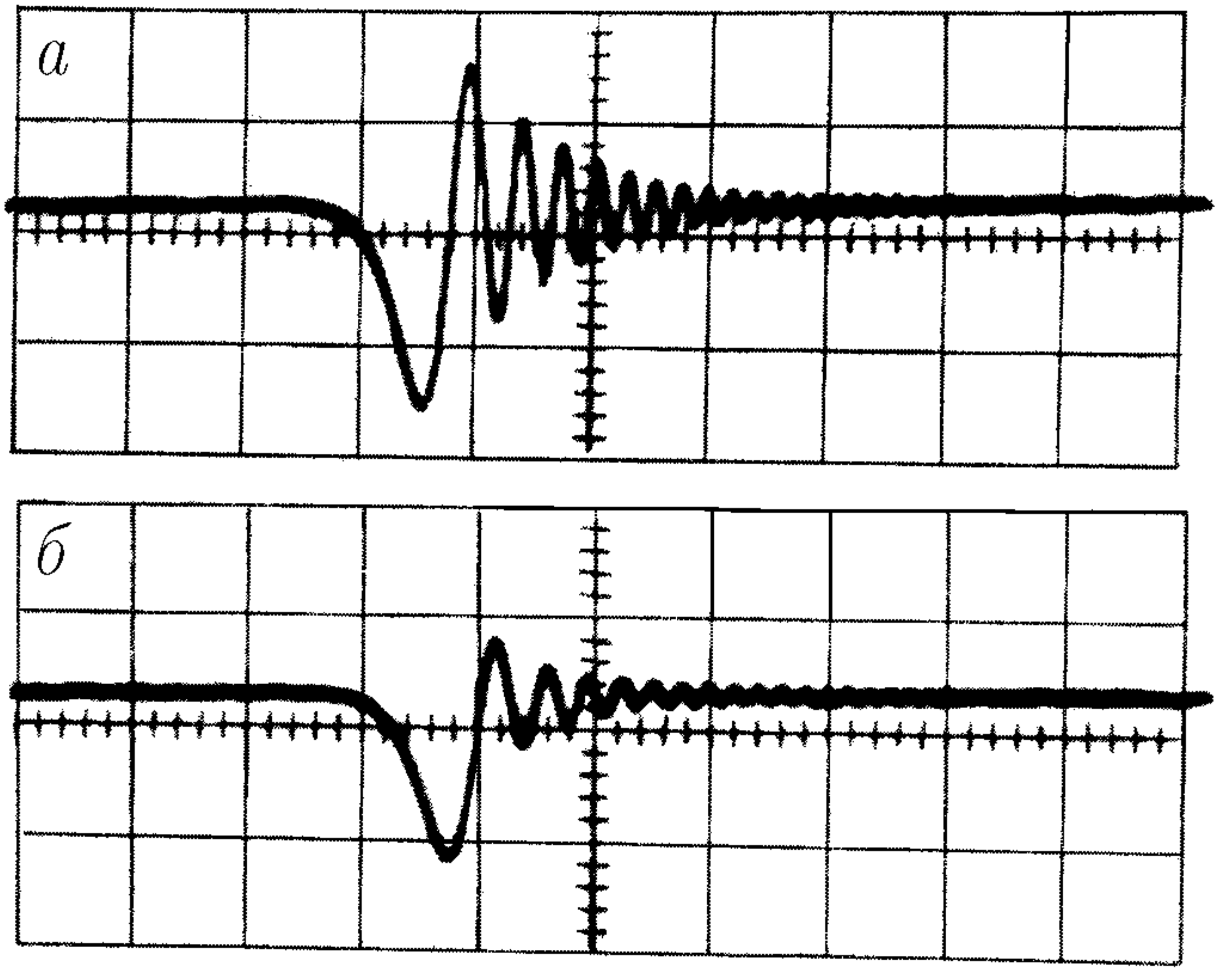
откуда $\psi \sim 4/f$. На фиг. 15 показан сигнал от дейтронов, полученный при $H_0 = 12\,000$ *эрстед*, $V_s = 2$ *см*^{3}, $V_c = 6$ *см*^{3}, $Q = 50$, $\Delta\nu \approx 0{,}1$ *Гц*. Наблюдаемое отношение сигнал – шум находится в качественном согласии с (III.77).

Для твёрдых образцов, которые характеризуются широкими резонансными линиями, величина сигнала получается значительно меньшей. В этом случае трудно дать качественную оценку отношения сигнал – шум, поскольку уравнения Блоха, с помощью которых были найдены максимальные значения достижимых при стационарных условиях составляющих поперечной намагниченности, несправедливы для случая твёрдых тел.

На случай твёрдых тел, где ширина резонансной линии обусловлена дипольным взаимодействием между спинами одного сорта, можно экстраполировать результаты, полученные путём решения уравнений Блоха для поглощения (но не для дисперсии!). В этом случае (III.77) должно быть умножено на $(\gamma \Delta H T_1)^{-1/2}$, где ΔH — полуширина на половине высоты (см. гл. XII). Для очень больших значений T_1, характерных для весьма чистых твёрдых тел, особенно при низких температурах, этот множитель, а следовательно, и отношение сигнал – шум становятся чрезвычайно малыми. Поэтому для наблюдения резонанса должны применяться нестационарные методы, которые будут описаны ниже. Следует ещё раз подчеркнуть, что в отсутствие насыщения, т. е. в очень слабом внешнем радиочастотном поле, сигнал всегда пропорционален обратной ширине линии независимо от причин, вызывающих уширение. Физическая природа уширения линии существенна только для оценки оптимального отношения сигнал – шум при наличии заметного насыщения.

д. Переходные процессы при стационарном детектировании

Приведённый выше анализ формы и величины сигналов резонанса при наличии низкочастотной модуляции был основан на использовании стационарных решений уравнений Блоха и неявно предполагал, что период модуляции $2\pi/\Omega$ и тем более «времена сканирования» через линию весьма велики по сравнению с T_1 и T_2. На практике этому условию трудно удовлетворить. Если линия уширена вследствие неоднородности внешнего поля и имеет ширину ΔH, а модуляция и сканирование определяются



Фиг. 16. Фотографии, иллюстрирующие биения резонансного сигнала в воде с примесями в однородном (*а*) и неоднородном (*б*) полях. Масштаб линейной развёртки 0,1 *сек* и 0,005 *эрстед* на деление.

законом $H = H_0(t) + H_m \cos \Omega t$, то для описания формы и величины наблюдаемых сигналов нужно ввести не менее семи параметров, имеющих размерность частоты, а именно

$$\frac{1}{T_1}, \quad \frac{1}{T_2}, \quad \gamma \Delta H, \quad \gamma H_1, \quad \gamma H_m, \quad \Omega, \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{H_1} \frac{dH_0}{dt}.$$

Форма сигналов существенно зависит от относительных величин этих параметров и при некоторых условиях может стать очень сложной. В принципе такую задачу можно решить математически, используя уравнения Блоха. Этому вопросу посвящено значительное количество работ. Однако анализ сигналов более сложной формы не приводит к существенно новым результатам и позволяет, пожалуй, сделать следующий вывод (ни в коем случае не ограничивающийся только ядерным магнетизмом): всякий раз, когда для установления соотношения между экспериментальными данными (сигналами) и физической природой изучаемой системы необходим сложный математический анализ, методы наблюдения выбраны неудачно и должны быть изменены, если это только возможно.

В частности, трудно было интерпретировать первые измерения времён релаксации [11], основанные на изучении поведения сигналов при насыщении, при модуляции внешнего поля и при наличии уширения, вызванного неоднородностью этого поля. Перечисленные методы были заменены прямыми методами с использованием импульс-

ной техники, спинового эха или адиабатического быстрого прохождения.

В экспериментах часто наблюдается (фиг. 16) легко объяснимое переходное явление, называемое «биениями» (wiggles). Биения представляют собой колебания, появляющиеся с одной стороны резонансной кривой после прохождения через резонанс. Если напряжённость радиочастотного поля H_1 частоты ω недостаточно велика для того, чтобы выполнялось условие адиабатического быстрого прохождения $dH_0/dt \ll \ll \gamma H_1^2$, то намагниченность не следует точно за эффективным полем H_e. Когда постоянное поле $H_0(t)$ проходит через резонансное значение $H_0^* = -\omega/\gamma$, то всё ещё остаётся поперечная составляющая намагниченности, свободно прецессирующая с частотой $\omega_0(t) = -\gamma H_0(t) \neq \omega = -\gamma H_0^*$. Поэтому в катушке появляются биения с частотой $\omega_0(t) - \omega$ между напряжением, индуцируемым намагниченностью, и радиочастотным напряжением частоты ω, создающим поле H_1. Если поле изменяется линейно, то форма биений приближённо выражается равенством

$$\cos\left(\int \left[\omega_0(t') - \omega\right] dt'\right) \approx \cos\left(\frac{1}{2}\,\gamma \dot{H}_0 t^2\right),$$

где t — время, отсчитываемое от момента прохождения через резонанс. Затухание биений представляет собой обычное затухание свободной прецессии, вызванное неоднородностью поля. Чем однороднее поле, тем медленнее затухают биения.

§ 12. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ МЕТОДЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

Основы нестационарных методов детектирования и их применения были уже описаны в разделе В. Здесь будет сделано только несколько замечаний, относящихся к технике эксперимента.

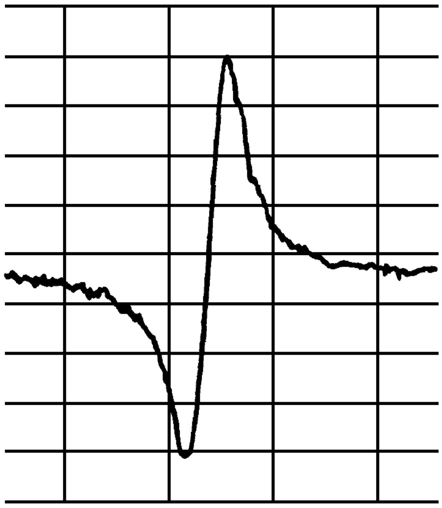
а. Адиабатическое быстрое прохождение

При очень больших временах релаксации T_1 (порядка нескольких часов и более), наблюдаемых в некоторых твёрдых телах, иногда единственным методом, который даёт приемлемое отношение сигнал – шум, является адиабатическое быстрое прохождение. При достаточно большой амплитуде радиочастотного поля H_1 в переходном процессе может быть получена поперечная намагниченность, равная M_0. Более того, в течение промежутка времени, малого по сравнению с T_1, можно осуществить большое количество переходов через резонанс туда и обратно без заметного уменьшения намагниченности (см. гл. XII). Индуцированные таким образом вклады от сигналов при этих переходах могут быть проинтегрированы синхронным детектором, что приведёт к значительному улучшению отношения сигнал – шум. На фиг. 17 показана запись сигнала от Si^{29} (содержание изотопа 4,7 %, $T_1 \approx 2$ *час* при комнатной температуре), полученная таким методом. Необычная форма кривой (которая не является производной колоколообразной кривой поглощения) обусловлена характером действия синхронного детектора.

Пусть внешнее поле зависит от времени по закону

$$H = H_0(t) + H_m \cos\Omega t,$$

причём $H_0(t)$ — медленно изменяющаяся линейная функция времени (сканирование). В течение периода модуляции эффективное поле, а следовательно, и ядерная намагниченность, которая «следует» за ним, колеблются около среднего положения, достигаемого при $\cos\Omega t = 0$. Угол $\theta(t)$, который составляет с осью OZ эффективное поле, определяется соотношением $\operatorname{tg}\theta = H_1/(H_0 + \omega/\gamma) = H_1/(H_0(t) - H_0^*)$. При $H_0(t) > H_0^*$



Фиг. 17. Сигнал резонанса от Si^{29} в плавленом кремнезёме, полученный методом адиабатического быстрого прохождения, после синхронного детектирования. $T_1 = 2$ *час*; $H_1 = 0{,}6$ *эрстед*; амплитуда модуляции 0,8 *эрстед*; частота модуляции 20 *Гц*.

угол $\theta < \pi/2$ и первой половине периода модуляции соответствует меньшая поперечная намагниченность, чем второй; положение изменяется на обратное при $H_0(t) < H_0^*$ и $\theta > \pi/2$. Синхронное детектирование в течение каждого полупериода изменяет знак индуцированного напряжения на обратный, поэтому знак сигнала, т. е. разности вкладов от двух полупериодов, при прохождении резонанса $H_0(t) = H_0^*$ изменяется на обратный. Описанный метод позволяет измерить относительную величину и знак двух ядерных намагниченностей (не следует смешивать с относительными знаками двух гиромагнитных отношений), но не даёт информации относительно формы резонансной кривой, так как ширина сигнала по порядку величины равна H_1.

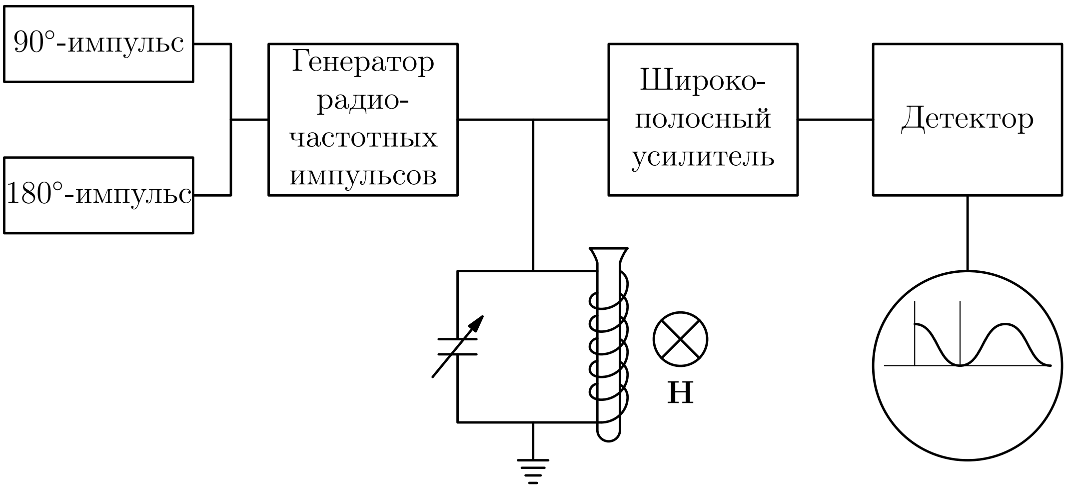
б. Импульсные методы, когерентные и некогерентные импульсы

Импульсные методы обычно применяются в случае сильных сигналов ядерного резонанса, когда не нужно уделять большого внимания проблеме отношения сигнал – шум. Поскольку при помощи этих методов можно создать поперечную ядерную намагниченность, сравнимую с постоянной намагниченностью M_0, на первый взгляд может показаться, что по крайней мере для широких резонансных линий можно получить лучшее отношение сигнал – шум, чем в методах непрерывного воздействия. В действительности же это не так, в чём можно убедиться с помощью следующего рассуждения: длительность сигналов, имеющая порядок $(\gamma \Delta H)^{-1}$, в случае большой ширины линии получается весьма малой, и необходимость применения широкополосных усилителей для их наблюдения приводит к значительному увеличению шумов; последнее сводит на нет преимущество большой поперечной намагниченности.

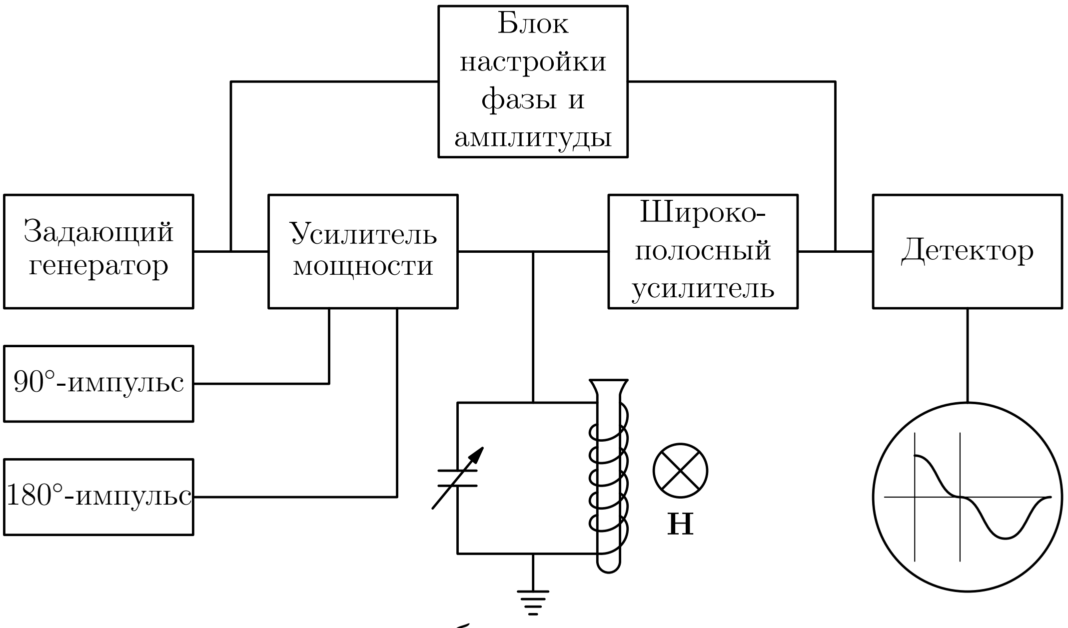
При использовании серии импульсов, как в методе спинового эха, применяются в основном две методики: некогерентных и когерентных импульсов. Осциллирующее радиочастотное поле, созданное в катушке серией импульсов, появляющихся в моменты времени $t_1, t_2, \ldots, t_k$ с длительностью $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_k$, может быть представлено функцией

$$H(t) = \sum_k A_k(t) \cos(\omega t + \psi_k),$$

где $A_k(t) = 0$ вне интервала $t \leqslant t \leqslant t_k + \tau_k$ и приблизительно постоянно внутри него. Импульсы называются некогерентными, если фазы ψ_k распределены случай-



а



б

Фиг. 18. Блок-схемы установки для наблюдения спинового эха, использующей некогерентные импульсы (*а*), и установки для наблюдения спинового эха, использующей когерентные импульсы (*б*).

ным образом, и когерентными, если их значения могут контролироваться (в частности, определяются одним и тем же значением ψ). Ориентация вращающегося поля H_1 во вращающейся системе координат изменяется случайным образом от импульса к импульсу в первом методе и вполне определена (в частности, может быть зафиксирована) во втором. Блок-схемы таких двух типов установок даны на фиг. 18.

Основное достоинство техники некогерентных импульсов состоит в её простоте и возможности лёгкого изменения частоты. Импульсный генератор запускается в моменты времени t_1, t_2, ..., t_k и выключается в моменты времени $t_1 + \tau_1$, ..., $t_k + \tau_k$ с помощью реле времени. Некогерентные импульсы можно применять в том случае, когда интервал между двумя последовательными сигналами эха достаточно велик для того, чтобы первый сигнал успел полностью исчезнуть, прежде чем появится второй. В так называемом методе B [3] интервал времени τ между сигналами эха связан с постоянной затухания $1/T_2^\dagger = D\gamma^2 G^2 \tau^2/3$ (см. (III.50)), обусловленного диффузи-

ей спинов. В случае больших времён релаксации T_2 для получения малого отношения $(1/T_2^{\dagger})/(1/T_2)$ необходимо применять короткие интервалы τ и хорошие магниты с малыми градиентами поля G. Тогда следующие друг за другом сигналы эха почти перекрываются, как показано на фиг. 4, и когерентность импульсов становится необходимой. Таким образом, некогерентными импульсами можно пользоваться только при малых временах релаксации $T_2 \leqslant 0{,}1$ *сек.*

Другой тип эха, так называемое многократное эхо, для которого необходимо применять когерентные импульсы и которое наблюдают в некоторых твёрдых телах, будет описан в гл. VII. В методике когерентных импульсов задающий радиочастотный генератор работает непрерывно, а реле времени включает и выключает на заранее заданные интервалы времени усилитель мощности, который создаёт большое радиочастотное поле H_1. Кроме стабилизации фазы поля H_1, метод когерентных импульсов обладает ещё одним достоинством: он обеспечивает опорный сигнал, который можно сложить с сигналом ядерного резонанса при детектировании. Поэтому может быть измерена не только амплитуда сигнала резонанса, но и его фаза; более того, для случая слабых сигналов применение когерентных импульсов значительно улучшает отношение сигнал – шум.

§ 13. ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ, МАЗЕРЫ

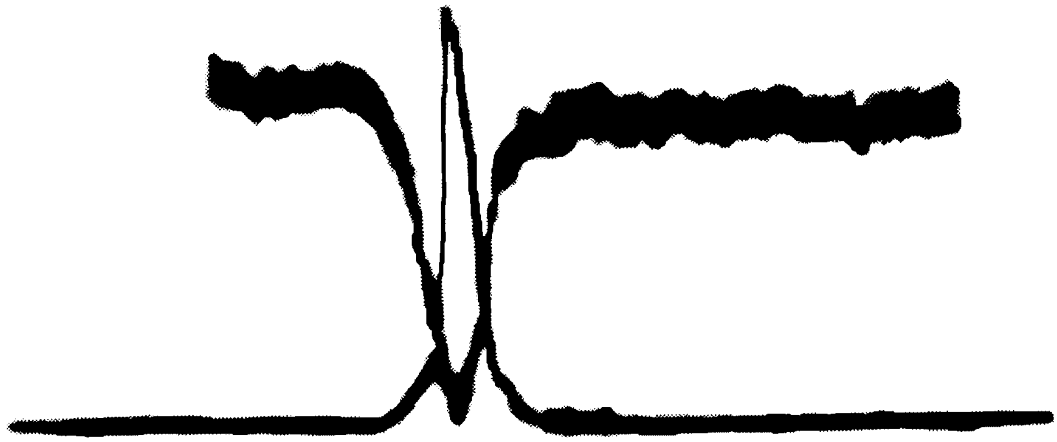
Статическая ядерная восприимчивость $\chi_0 = \gamma^2\hbar^2 I(I+1)N/3kT$ — всегда положительное число, а намагниченность $M_0 = \chi_0 H_0$ всегда параллельна внешнему полю; это характерная особенность парамагнитных веществ. Однако, как мы уже убедились, с помощью $180°$-импульса или адиабатического быстрого прохождения можно получить состояние, когда намагниченность антипараллельна внешнему полю. Тогда более высокие зеемановские энергетические уровни оказываются заселёнными больше, чем нижние, и слабое внешнее радиочастотное поле будет получать энергию от такой системы. Такое явление может рассматриваться как отрицательное ядерное магнитное поглощение. Ясно, что при упомянутых условиях не может быть стационарного состояния, так как радиочастотные переходы и релаксация стремятся уменьшить намагниченность, пока она отрицательна.

В гл. VIII и IX будет показано, что, если в образце, кроме спинов I, имеются другие спины S, то при определённых условиях, прикладывая сильное радиочастотное поле ларморовской частоты ω_s (или иногда $\omega_s \pm \omega_I$), для спинов I можно создать стационарное состояние, в котором их намагниченность будет антипараллельна постоянному полю H_0 и будет значительно больше, чем $\chi_0 H_0$.

Не касаясь пока объяснения этого замечательного явления, которое мы будем называть отрицательной динамической поляризацией и которое может быть очень просто описано феноменологически, если приписать системе спинов I большую отрицательную постоянную восприимчивость χ_0^d, мы рассмотрим некоторые его следствия.

Во-первых, как уже отмечалось, при наличии отрицательной динамической поляризации энергия переходит от системы ядерных спинов к внешнему радиочастотному полю, и сигнал поглощения изменяет свой знак (и свою величину). На фиг. 19 изображены сигналы поглощения от протонов воды, полученные методом Q-метра в поле 3000 *эрстед*. На фотографии показаны обычный сигнал и большой отрицательный сигнал, который соответствует $\chi_0^d \approx -50\chi_0$.

Пока напряжение δv, индуцированное ядерной намагниченностью, мало по сравнению с напряжением v, которое создаёт радиочастотное поле H_1, существует полная симметрия между проявлением положительной и отрицательной поляризаций. На-



Фиг. 19. Обычный и увеличенный сигналы резонанса от протонов воды в поле 3000 *эрстед*. Увеличение сигнала порядка 50. Масштаб по вертикали неодинаков для обоих сигналов, в чём можно убедиться по меньшей амплитуде шумов на нижней осциллограмме.

пример, система спинов с отрицательной поляризацией, помещённая в катушку генератора слабых колебаний, будет действовать как малая отрицательная нагрузка, не уменьшая, а увеличивая амплитуду колебаний генератора. Однако из элементарной теории электрических цепей хорошо известно, что когда отрицательное сопротивление становится сравнимым по величине с обычным положительным сопротивлением схемы, в ней могут возникнуть автоколебания. Следовательно, генератор слабых колебаний, находящийся в режиме до порога генерации, может начать генерировать, если в его контур поместить образец, содержащий ядерные спины с отрицательной поляризацией, при условии, что дополнительное отрицательное сопротивление, созданное системой ядерных спинов, будет достаточным для того, чтобы система удовлетворяла условиям генерации.

Условие возникновения стационарных автоколебаний в системе «ядерные спины плюс пассивный контур» состоит в том, что электромагнитная энергия, отданная системой спинов, в точности компенсирует потери в цепи.

Это условие может быть получено из выражения (III.68), которое определяет параллельный импеданс Z такой системы. В режиме генерации Z становится бесконечным, т. е. Z^{-1} равно нулю. Учитывая комплексный характер Z, получаем два уравнения

$$\chi'(\omega) = 0, \qquad 4\pi\eta Q\chi''(\omega) = -1. \tag{III.77a}$$

Как известно, для определения порога генерации и частоты автоколебаний генератора вполне достаточно линейной теории, тогда как действительную амплитуду колебаний можно найти лишь с помощью нелинейной теории. В линейной теории предполагается, что сигнал от системы ядерных спинов пропорционален радиочастотному полю H_1, существующему внутри образца, а χ'' даётся с достаточной общностью формулой (III.8)

$$\chi'' = \frac{1}{2}\pi\chi_0\omega f(\omega),$$

где $f(\omega)$ — функция формы линии ядерного резонанса, а $\chi'(\omega)$ находится из соотношений Крамерса–Кронига (III.8a). Если резонансная кривая симметрична относительно резонансной частоты ω_0, то $\chi'(\omega_0) = 0$, и из первого соотношения (III.77a) вытекает, что частота колебаний ω равна абсолютному значению ларморовской частоты $|\omega_0|$

(вспомним условие $\omega > 0$, принятое в этом разделе). Если $\chi''(\omega)$ имеет лоренцеву форму (III.9), то

$$\chi''(|\omega_0|) = |\omega_0| \frac{1}{2} T_2 \chi_0.$$

В общем случае будем записывать $\chi''(|\omega_0|)$ в виде $\frac{1}{2}|\omega_0| T_2^* \chi_0$, где $T_2^* = \pi f(|\omega_0|)$. Тогда условие $4\pi\eta Q\chi'' = -1$ принимает вид

$$2\pi|\omega_0|\eta Q_0 \chi_0 T_2^* = -1. \tag{III.78}$$

Это равенство выполняется только в том случае, если χ_0 — отрицательная постоянная динамическая восприимчивость χ_0^d. Обозначим через Q_0 пороговое значение Q, при котором могут возникать колебания. Тогда условие (III.78) можно переписать в виде

$$2\pi\eta Q_0 |\gamma| |M_0^d| = \frac{1}{T_2^*}, \tag{III.79}$$

где $|M_0^d| = |\chi_0^d H_0|$ — абсолютное значение постоянной ядерной намагниченности образца. Левая часть (III.79) равна постоянной $1/\tau$ радиационного затухания, определяемого (III.66а), и в поле 10^4 *эрстед* для $Q = 100$, $\eta = 1$, $|M_0| = 3 \cdot 10^{-10} \cdot 10^4$ равна приблизительно 50 *сек*$^{-1}$. Таким образом, протонный генератор, так называемый «мазер», будет работать, если для протонов воды отрицательная постоянная намагниченность M_0^d равна $-3 \cdot 10^{-6}$ и выполняется условие $1/T_2^* \leqslant 50$ *сек*$^{-1}$. Ширина линии $\gamma\Delta H = 1/T_2^*$, выраженная в эрстедах, для протонов равна приблизительно $2 \cdot 10^{-3}$ *эрстед.* Это предъявляет весьма жёсткие, но не невыполнимые требования к однородности поля магнита. Как видно из фиг. 19, постоянная динамическая восприимчивость χ_0^d, полученная в поле 3000 *эрстед,* порядка $-50\chi_0$, что соответствует постоянной намагниченности $|M_d|$ порядка $5 \cdot 10^{-5}$. Протонный мазер действительно работал как в таком поле [12], так и в магнитном поле Земли, где он использовался в качестве магнитометра [13] (см. гл. VIII).

Оценим теперь амплитуду колебаний мазера для случая, когда Q цепи больше порогового значения Q_0 в (III.78). Предположим, что ядерная намагниченность подчиняется уравнениям Блоха, и запишем ширину ненасыщенной линии в виде $1/\gamma T_2$ (а не $1/\gamma T_2^*$). Если $Q > Q_0$ и установилась некоторая заметная амплитуда колебаний мазера, то радиочастотное поле в катушке будет создавать определённое насыщение, уменьшая χ'' в отношении Q_0/Q так, что (III.77а) остаётся ещё справедливым. Из уравнений Блоха следует, что насыщение уменьшает радиочастотную восприимчивость в отношении $(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)$; поэтому величина радиочастотного поля H_1, создаваемого током, который индуцируется в катушке прецессирующим вектором намагниченности, будет определяться выражением

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = \frac{Q}{Q_0} - 1. \tag{III.80}$$

Мощность $P = 2\omega H_1^2 \chi''$, рассеянная в катушке и отданная системой ядерных спинов, рассчитывается с помощью (III.79) и (III.80) и оказывается равной

$$P = |M_d| \frac{H_0}{T_1} \left(1 - \frac{Q_0}{Q}\right). \tag{III.81}$$

Используя формулу (III.68) вместо более общей формулы (III.67) для импеданса контура, содержащего образец с ядерными спинами, мы неявно предположили, что частота $\omega_c = (LC)^{-1/2}$ контура равна частоте ω колебаний, т. е. $|\omega_0|$. Если $\omega_c \neq |\omega_0|$,

то частота колебаний ω не будет равна ω_0, и будет иметь место явление, известное под названием «затягивания». Положим в (III.67)

$$C\omega = \frac{1}{L\omega(1-\delta)}.$$

Откуда $\delta = (\omega^2 - \omega_c^2)/\omega^2 \approx 2(\omega - \omega_c)/\omega \approx 2(\omega - \omega_c)/\omega_c$. Тогда выражение (III.67) можно переписать в виде

$$Z = L\omega Q(1-\delta)\left[\frac{1 + 4\pi jQ\eta\chi + jQ\delta}{1 + 4\pi\eta\chi - j/Q}\right]^{-1}. \qquad \text{(III.82)}$$

Условие $Z^{-1} = 0$ выполняется при

$$4\pi Q\eta\chi''(\omega) = -1, \qquad 4\pi\eta\chi'(\omega) = -\delta. \qquad \text{(III.83)}$$

Из (III.22) получим

$$\chi'(\omega) = -T_2(\omega - |\omega_0|)\chi''(\omega) \approx -T_2(\omega - |\omega_0|)\chi''(\omega_0),$$

а из (III.83)

$$T_2(\omega - |\omega_0|) = -2Q\frac{\omega - \omega_c}{\omega_c} \approx 2Q\frac{\omega_c - |\omega_0|}{\omega_c}. \qquad \text{(III.84)}$$

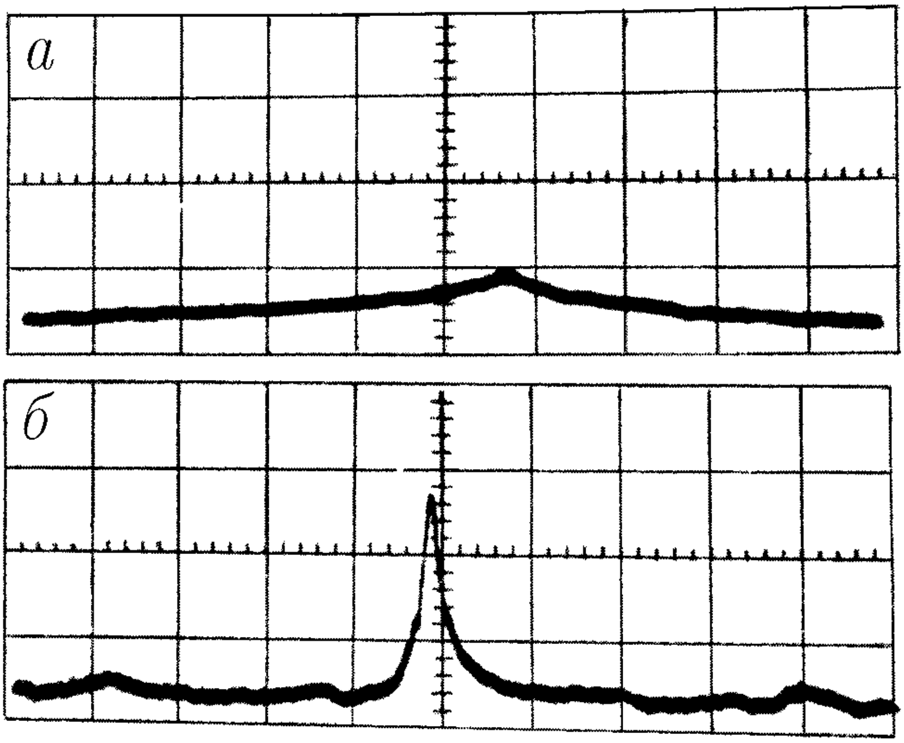
Из (III.84) видно, что отношение $|\omega - |\omega_0||$ к $|\omega - \omega_c|$, равное $2Q/\omega_c T_2$, очень мало, за исключением области очень низких частот. Таким образом, «затягиванием» почти всегда можно пренебрегать.

В заключение отметим, что с теоретической точки зрения «ядерный спиновый генератор» значительно проще большинства ламповых генераторов, так как его поведение не зависит от характеристик электронных ламп и поддаётся расчёту на основании общих положений даже в нелинейной области.

Дальнейшее изучение характеристик ядерных спиновых генераторов (мазеров) [14], таких, как ширина полосы пропускания, коэффициент шума и динамическое поведение при установлении стационарных колебаний, когда для их возникновения созданы благоприятные условия, можно было бы продолжить при помощи описанных здесь методов. Однако такое исследование выходит за рамки настоящей книги.

Выше уже отмечалось, что сделанный обзор экспериментальных методов, применяемых при изучении ядерного магнетизма, не является исчерпывающим. В частности, не было уделено внимания ни сверхгенеративным методам, ни некоторым интересным специальным методам, как, например, наблюдение резонанса в слабых полях по изменению продольной компоненты M_z ядерной намагниченности [1].

В заключение скажет несколько слов относительно получения магнитным полей в несколько тысяч эрстед, обычно применяемых при исследовании ядерного магнетизма. Двумя основными требованиями, предъявляемыми к магнитам, создающим эти поля, являются однородность поля в пространстве и его стабильность во времени. Мы не будем обсуждать технические проблемы, связанные с этими требованиями, а отметим только два замечательных устройства, которые были использованы с целью преодоления этих трудностей. Первым является устройство с вращающимся образцом; оно предназначено для решения проблемы однородности поля. Предположим, что неоднородность поля ΔH в пределах образца меньше, чем 10^{-3} *эрстед,* так что ларморовские частоты любых двух ядер отличаются не более чем на $\Delta\nu = \gamma/2\pi \cdot 10^{-3}$ *Гц*



Фиг. 20. Сигналы резонанса от обычной воды. *а* — неподвижный образец, *б* — образец, вращающийся с частотой 20 *Гц*. Масштаб развёртки 0,012 *эрстед* и 5 *сек* на деление. На фотографии заметны побочные линии, отстоящие от основной на 0,0048 *эрстед*, обусловленные вращением образца с частотой 20 *Гц*.

(4 *Гц* для протонов). Макроскопическое движение (вращение) всего образца с частотой, гораздо большей чем $\Delta\nu$, заставит каждый ядерный спин «чувствовать» все значения внешнего поля в пределах интервала ΔH, что приводит к заметному сужению резонансной линии, поскольку эффективное поле для каждого спина будет средним из всех значений поля, которые он проходит во время движения. На фиг. 20 показаны два сигнала, полученные от вращающего и неподвижного образцов.

В связи с проблемой стабильности можно заметить, что для выполнения условия резонанса $\omega = |\gamma H_0|$ с относительной точностью, скажем, 10^{-8} в течение длительного периода времени, не обязательно, чтобы H_0 и ω в отдельности были настолько же стабильны. Можно представить себе устройство, подстраивающее H_0 и ω друг под друга. Несколько таких схем было испытано с переменным успехом. В одной из них, наиболее простой в принципе (но, по-видимому, сложной в исполнении), можно использовать мазер, помещённый в тот же магнит, так как его частота пропорциональна внешнему полю.

ДОПОЛНЕНИЕ

§ 14. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СООТНОШЕНИЙ КРАМЕРСА – КРОНИГА

Соотношения (III.8a) между действительной и мнимой частями комплексной восприимчивости $\chi = \chi' - i\chi''$ являются достаточно общими и применимы не только к ансамблям ядерных спинов, но и ко многим другим системам. Рассмотрим физическую систему S, на вход которой поступает зависящее от времени возбуждение $\mathscr{E}(t)$,

а на выходе наблюдается реакция системы $R(t)$. $\mathscr{E}$ и R могут быть физическими величинами одинаковой или различной природы. В ядерном магнетизме $\mathscr{E}$ — магнитное поле, а R — намагниченность, но можно представить себе много других примеров: $\mathscr{E}$ — электрическое поле и R — электрическая поляризация; $\mathscr{E}$ — входное и R — выходное напряжения; $\mathscr{E}$ — первичный поток частиц, падающий на рассеивающее вещество, и R — рассеянный вторичный поток и т. д.

Само определение χ предполагает, что реакция на монохроматическое возбуждение $\mathscr{E}$ является монохроматической. Чтобы доказать соотношения Крамерса–Кронига (III.8a), сделаем несколько общих предположений, которым должны удовлетворять рассматриваемые нами системы S.

1. Системы S линейные. Мы подразумеваем под этим следующее: если R_1 и R_2 — реакции на возбуждения $\mathscr{E}_1$ и $\mathscr{E}_2$, то реакция на возбуждение $c_1\mathscr{E}_1 + c_2\mathscr{E}_2$ будет $c_1R_1 + c_2R_2$. Следовательно, насыщение неявно исключается.

2. Системы S стационарные. Если $R(t)$ — реакция на $\mathscr{E}(t)$, то реакция на $\mathscr{E}(t - t_0)$ будет $R(t - t_0)$. Условие монохроматической реакции на монохроматическое возбуждение следует из предположений 1) и 2). Пусть $f(t)$ — реакция на единичное импульсное возбуждение $\delta(t)$ и, согласно 2), $f(t-t')$ — реакция на $\delta(t-t')$. Монохроматическое возбуждение $e^{i\omega t}$ можно записать в виде

$$\mathscr{E}(t) = e^{i\omega t} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t'}\delta(t - t')\,dt'$$

и реакция с учётом предположений 1) и 2)

$$R(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t'} f(t - t')\,dt' = e^{i\omega t}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t'} f(t')\,dt' \tag{III.85}$$

действительно монохроматична и имеет ту же частоту.

3. Системы S подчиняются принципу причинности. Если $\mathscr{E}(t) = 0$ для $t < t_0$, то $R(t) = 0$ для $t < t_0$. Это предположение является ключевым для доказательства справедливости соотношений Крамерса–Кронига. Оно предполагает, в частности, что вещественная функция $f(t)$, описывающая реакцию физической системы на вещественное возбуждение $\delta(t)$, не существует при $t < 0$. Отсюда следует, что равенство (III.85) можно записать в виде

$$e^{i\omega t}\int\limits_{0}^{\infty} f(t')e^{-i\omega t'}\,dt',$$

откуда по определению χ

$$\mathscr{E} = e^{i\omega t}, \qquad R = \chi(\omega)e^{i\omega t}$$

и

$$\chi = \int\limits_{0}^{\infty} f(t)e^{-\omega t}\,dt, \qquad \chi' = \int\limits_{0}^{\infty} f(t)\cos\omega t\,dt, \qquad \chi'' = \int\limits_{0}^{\infty} f(t)\sin\omega t\,dt. \tag{III.86}$$

4. Полная реакция на конечное полное возбуждение конечна. Определим полное возбуждение и полную реакцию выражениями

$$E_T(t) = \int_{-\infty}^{t} |\mathscr{E}(t')|\, dt',$$

$$R_T(t) = \int_{-\infty}^{t} |R(t')|\, dt'.$$

Предположение 4) требует, чтобы $R_T(t)$ была ограниченной, если $E_T(t)$ ограничено. Из 4) сразу же следует, что интеграл $\int_0^\infty |f(t)|\, dt$ ограничен. Однако отсюда нельзя сделать вывод, что $f(t)$ не имеет особенностей, так как в простейшем случае, когда $R = \mathscr{E}$, $f(t) = \delta(t)$. Тем не менее можно показать, что $|tf(t)| \to 0$, когда $t \to 0$, ибо в противном случае интеграл $\int_0^\infty |f(t)|\, dt$ расходился бы. Из физических соображений следует, что мнимая часть $\chi''(\omega)$ становится равной нулю, когда ω стремится к бесконечности, так как в противном случае происходило бы бесконечное поглощение энергии системой. Легко проверить, что это действительно так:

$$\lim_{\omega\to\infty} \chi''(\omega) = \lim_{\omega\to\infty} \int_0^\infty f(t) \sin \omega t\, dt = \lim_{\omega\to\infty} \int_0^\infty dt\, f(t) \int_0^\omega t \cos \omega' t\, d\omega' =$$

$$= \lim_{\omega\to\infty} \frac{1}{2} \int_0^\infty dt\, t f(t) \int_{-\omega}^{\omega} e^{i\omega' t}\, d\omega' \to \pi \int_0^\infty t f(t) \delta(t)\, dt = 0.$$

Аналогичный расчёт показывает, что $\chi'_\infty = \lim_{\omega\to\infty} \chi'(\omega)$ не обязательно должно стремиться к нулю. Это можно было ожидать, поскольку в простейшем случае, когда $\mathscr{E} = R$, для всех частот возбуждения $\chi'(\omega) = 1$. Функция $\psi(\omega) = \chi(\omega) - \chi_\infty$, где $\chi(\omega)$ определяется выражением

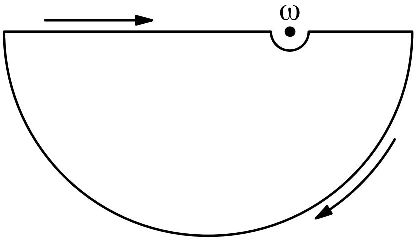
$$\chi(\omega) = \int_0^\infty f(t) e^{-i\omega t}\, dt, \tag{III.86a}$$

представляет собой комплексную функцию вещественной переменной ω, равной нулю по обе стороны от действительной оси. В соответствии с общей теоремой теории аналитических функций комплексного переменного функция $\psi(z)$, где комплексная переменная z заменяет ω в (III.86a), является на полуплоскости $\operatorname{Im} z \leqslant 0$ регулярной аналитической функцией переменной z. Для справедливости это утверждения существенно, что интеграл (III.86a) берётся только по *положительным* значениям t; последнее является следствием принципа причинности. Тогда, применяя теорему вычетов к функции

$$\xi(z) = \frac{\psi(z)}{z - \omega}$$

для контура, показанного на фиг. 21, найдём

$$\mathscr{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi(\omega') - \chi_\infty}{\omega' - \omega}\, d\omega' + \pi i \big(\chi(\omega) - \chi_\infty\big) = 0. \tag{III.87}$$



Фиг. 21. Контур интегрирования.

Отделяя друг от друга вещественную и мнимую части (III.87), находим

$$\chi'(\omega) - \chi_\infty = \frac{1}{\pi}\mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega}\,d\omega',$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi}\mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi'(\omega') - \chi_\infty}{\omega' - \omega}\,d\omega'.$$

Это и есть соотношения Крамерса–Кронига в форме (III.8а), наиболее удобной для изучения ядерного магнетизма. С учётом того, что χ' — чётная, а χ'' — нечётная функции, эти выражения иногда переписывают в виде

$$\chi'(\omega) - \chi_\infty = \frac{2}{\pi}\mathscr{P}\int\limits_{0}^{\infty}\frac{\chi''(\omega')\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}\,dw',$$
$$\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\mathscr{P}\int\limits_{0}^{\infty}\frac{\chi'(\omega') - \chi_\infty}{\omega'^2 - \omega^2}\,dw'. \tag{III.88}$$

В качестве частного примера рассмотрим систему с монохроматическим поглощением

$$\chi''(\omega) = \delta(\omega - \omega_0) - \delta(-\omega - \omega_0) = \delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0). \tag{III.89}$$

Из выражений (III.88) следует

$$\chi'(\omega) - \chi_\infty = \frac{2}{\pi}\frac{\omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2}. \tag{III.89a}$$

Последнее выражение является реакцией незатухающего гармонического осциллятора на периодический сигнал. Можно было бы, исходя из (III.89) и (III.89а), получить в предельном случае выражение для реакции медленно затухающего осциллятора и использовать эти выражения как отправную точку для демонстрации справедливости соотношений Крамерса–Кронига.

ГЛАВА IV

ДИПОЛЬНАЯ ШИРИНА ЛИНИИ В ЖЁСТКОЙ РЕШЁТКЕ

A. ВВЕДЕНИЕ

В гл. II было показано, что линия магнитного резонансного поглощения системы спинов, находящихся в неоднородном магнитном поле, обладает некоторой шириной, обусловленной разбросом ларморовских частот. Аналогичное уширение может иметь место в неидеальных кристаллах благодаря взаимодействию ядерных квадрупольных моментов с малыми градиентами электрического поля, значения которых изменяются от одного узла решётки к другому случайным образом. В обоих случаях ширина линии обуславливается различием резонансных частот отдельных спинов, а не взаимодействиями между ними. Соответствующее уширение линии называется неоднородным уширением. Неоднородное уширение, вызванное квадрупольным взаимодействием, будет рассмотрено в гл. VII.

Положение существенно изменяется, если уширение линии обусловлено взаимодействием между соседними спинами. Эта задача и рассматривается в настоящей главе.

§ 1. ЛОКАЛЬНОЕ ПОЛЕ

Энергия взаимодействия между двумя ядерными спинами зависит от величины и ориентации их магнитных моментов, а также от длины и направления вектора, описывающего их относительное расположение. Влияние такого взаимодействия на ширину линии поглощения существенным образом зависит от того, зафиксирован ли этот вектор в пространстве или его положение быстро меняется со временем вследствие относительного движения ядер.

Последний случай, как правило, встречающийся в жидкостях и газах, будет рассмотрен позднее. В этой главе мы ограничимся случаем жёсткой решётки, в которой ядра можно считать неподвижными. Такое приближение разумно для многих твёрдых тел при комнатной температуре, в частности для ионных кристаллов.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия двух магнитных моментов $\boldsymbol{\mu}_1 = \gamma_1\hbar\mathbf{I}_1$ и $\boldsymbol{\mu}_2 = \gamma_2\hbar\mathbf{I}_2$ описывается хорошо известным выражением

$$W_{12} = \frac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{r_{12}^3}\left(\mathbf{I}_1\cdot\mathbf{I}_2 - 3\,\frac{(\mathbf{I}_1\cdot\mathbf{r}_{12})(\mathbf{I}_2\cdot\mathbf{r}_{12})}{r_12^2}\right), \tag{IV.1}$$

которое можно переписать в виде

$$W_{12} = -\boldsymbol{\mu}_2\cdot\mathbf{H}_{12} = -\gamma_2\hbar\mathbf{I}_2\cdot\mathbf{H}_{12},$$

где $\mathbf{H}_{12}$ — локальное поле, созданное первым спином в месте расположения второго спина. (Введение в рассмотрение локального поля очень удобно.) Поскольку ядерные магнитные моменты имеют порядок 10^{-3} магнетона Бора, или 10^{-23} CGS, а межъядерные расстояния порядка нескольких ангстрем, то локальные поля в жёсткой решётке в общем случае имеют порядок нескольких эрстед.

Взаимодействие двух одинаковых диполей в сильном поле $\mathbf{H}_0$ может быть описано с классической точки зрения следующим образом. Первый диполь $\boldsymbol{\mu}_1$ прецессирует с ларморовской частотой вокруг поля $\mathbf{H}_0$ и, следовательно, обладает постоянной составляющей вдоль этого поля и составляющей, которая вращается в плоскости, перпендикулярной полю. Постоянная составляющая $\boldsymbol{\mu}_1$ создаёт в месте расположения диполя $\boldsymbol{\mu}_2$ слабое постоянное поле, ориентация которого относительно $\mathbf{H}_0$ зависит от взаимного расположения спинов. Если поле $\mathbf{H}_0$ сильное, то на него заметно влияет только параллельная или антипараллельная ему составляющая слабого поля. Так как каждый спин в решётке имеет несколько соседей с различными относительными положениями и ориентациями, постоянная составляющая локального поля имеет разные значения в различных местах, что приводит к разбросу ларморовских частот и уширению линии.

Вращающаяся составляющая $\boldsymbol{\mu}_1$ создаёт в месте расположения $\boldsymbol{\mu}_2$ локальное магнитное поле, вращающееся с ларморовской частотой $\boldsymbol{\mu}_1$, которая совпадает с ларморовской частотой для $\boldsymbol{\mu}_2$. В свою очередь она имеет составляющую в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{H}_0$ и, следовательно, может заметно изменять ориентацию $\boldsymbol{\mu}_2$ благодаря явлению резонанса, описанному в гл. II. В гл. II было показано, что соответствующая ширина линии должна быть порядка величины вращающегося поля. В рассматриваемом случае оно того же порядка величины, что и локальное постоянное поле и, следовательно, вносит в уширение вклад сравнимой величины.

Необходимо отчётливо понимать, что механизмы, обуславливающие эти вклады в ширину линии, в действительности различны. Если два спина не являются одинаковыми, то вращающееся поле, созданное $\boldsymbol{\mu}_1$, не является резонансным для $\boldsymbol{\mu}_2$ и оказывает на него пренебрежимо малое влияние, в то время как постоянное поле, созданное $\boldsymbol{\mu}_1$, в месте расположения $\boldsymbol{\mu}_2$ является столь же эффективным, как и в случае одинаковых спинов. При прочих равных условиях одинаковые соседние спины оказывают более сильное влияние на уширение резонансной линии, чем неодинаковые.

§ 2. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ МАГНИТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Для количественного описания формы линии, обусловленной дипольным уширением, необходимо развить формализм, более общий, чем тот, который был использован в гл. II для описания неоднородного уширения. В гл. II было показано, что:

1) Радиочастотное поле частоты ω достаточно слабое для того, чтобы не создать насыщения, будучи приложенным к образцу, содержащему ядерные спины, приводит к стационарному изменению $\Delta M_z = M_z - M_0$ составляющей макроскопической намагниченности образца вдоль направления внешнего постоянного поля. Это изменение пропорционально функции формы $f(\omega)$, которая описывала разброс ларморовских частот разных спинов.

2) Временна́я зависимость амплитуды прецессирующей намагниченности, полученной после 90°-импульса, описывается Фурье-преобразованием функции формы.

Эти результаты будут теперь пересмотрены и получены снова при более общих предположениях.

Когда все спины образца связаны друг с другом дипольным взаимодействием, представление об отдельных независимых спинах, находящихся в стационарных состояниях, становится неверным. Этот вывод следует хотя бы из того факта, что вращающееся локальное поле, созданное одним спином, приводит к переориентации его соседей. Поэтому образец приходится рассматривать как единую большую систему спинов, а переходы, вызванные радиочастотным полем,— как переходы между раз-

личными энергетическими уровнями этой системы. Соответственно изменяется и статистическое описание с использованием матрицы плотности. Вместо статистического ансамбля спинов, описываемых $(2I+1)\times(2I+1)$ матрицей плотности, *весь* образец, содержащий N спинов, теперь становится одним элементом статистического ансамбля и описывается $(2I+1)^N \times (2I+1)^N$ матрицей плотности. Такое видоизменение никоим образом не ограничивается ядерным магнетизмом, напротив, оно весьма часто встречается в статистической физике, а именно всякий раз, когда переходят от описания систем со слабыми взаимодействиями, например, таких, как молекулы газа при низком давлении, к описанию сильно взаимодействующих систем, таких, как атомы кристалла. Первый подход соответствует методу Максвелла–Больцмана, а второй — методу Гиббса.

Стационарное состояние, следуя методу Гиббса, можно описать следующим образом. Если к системе спинов приложено линейно поляризованное вдоль оси OX радиочастотное поле $H_1 \cos \omega t$, то при стационарных условиях система приобретает намагниченность, составляющая которой вдоль этой же оси равна

$$M_x = H_1\big[\chi'(\omega)\cos\omega t + \chi''(\omega)\sin\omega t\big]. \tag{IV.1a}$$

Условие линейности или отсутствия насыщения предполагает, что χ' и χ'' не зависят от H_1. В гл. III было показано, что χ' и χ'' можно измерить отдельно и что χ'' пропорционально скорости поглощения радиочастотной энергии образцом.

Выведем общую формулу для $\chi''(\omega)$. Выше было показано, что в линейной теории резонанса между χ' и χ'' существуют независимо от природы рассматриваемой системы общие соотношения (соотношения Крамерса–Кронига), позволяющие вычислить одну из этих величин, когда для всех значений частоты известна другая.

Ниже, чтобы избежать путаницы, мы будем обозначать через M макроскопическое значение намагниченности образца и через $\mathscr{M}$ — соответствующий квантовомеханический оператор. Между ними имеет место соотношение

$$M = \langle \mathscr{M} \rangle = \mathrm{Sp}\{\varrho\mathscr{M}\}, \tag{IV.2}$$

где ϱ — статистический оператор, или матрица плотности, описывающая систему спинов. Пусть $\hbar\mathscr{H}$ — полный гамильтониан системы в отсутствие внешнего радиочастотного поля. Если до приложения радиочастотного поля система находится в тепловом равновесии при температуре T, то её статистический оператор определяется выражением

$$\varrho_0 = \frac{\exp(-\hbar\mathscr{H}/kT)}{\mathrm{Sp}\big\{\exp(-\hbar\mathscr{H}/kT)\big\}}, \tag{IV.3}$$

которое просто означает, что статистическое поведение системы можно описать, если её энергетическим уровням $\hbar E_n$ приписать населённости, пропорциональные $\exp(-\hbar E_n/kT)$.

При наличии радиочастотного поля уравнение движения для ϱ имеет вид

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\varrho}{dt} = [\varrho,\, \hbar\mathscr{H} - \mathscr{M}_x V H_1 \cos\omega t], \tag{IV.4}$$

где V — объём образца. Чтобы решить (IV.4) относительно ϱ, сделаем подстановку

$$\varrho^* = e^{i\mathscr{H}t}\varrho e^{-i\mathscr{H}t}, \tag{IV.5}$$

которая преобразует (IV.4) в уравнение

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\varrho^*}{dt} = -VH_1\big[\varrho^*(t),\, e^{i\mathscr{H}t}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}t}\big]\cos\omega t. \tag{IV.6}$$

Предположим, что радиочастотное поле было включено в момент, когда образец находился в тепловом равновесии и

$$\varrho(-\infty) = \varrho_0 = \varrho^*(-\infty).$$

В момент t решение (IV.6) в линейном приближении относительно H_1 имеет вид

$$\varrho^*(t) = \varrho^*(-\infty) - \frac{iH_1V}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t}\left[\varrho^*(-\infty),\, e^{i\mathscr{H}t'}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}t'}\right]\cos\omega t'\,dt'. \qquad \text{(IV.7)}$$

Поэтому, возвращаясь к ϱ (см. (IV.5)), находим

$$\varrho(t) = \varrho_0 - \frac{iH_1V}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t}\left[\varrho_0,\, e^{-i\mathscr{H}(t-t')}\mathscr{M}_x e^{i\mathscr{H}(t-t')}\right]\cos\omega t'\,dt' =$$

$$= \varrho_0 - \frac{iH_1V}{\hbar}\int\limits_{0}^{\infty}\left[\varrho_0,\, e^{-i\mathscr{H}t'}\mathscr{M}_x e^{i\mathscr{H}t'}\right]\cos\omega(t-t')\,dt'. \qquad \text{(IV.8)}$$

Если предположить, что до включения радиочастотного поля намагниченность вдоль оси x была равна нулю, т. е.

$$M_x(-\infty) = \mathrm{Sp}\{\varrho_0\mathscr{M}_x\} = 0,$$

то

$$M_x(t) = -\frac{iH_1V}{\hbar}\,\mathrm{Sp}\left\{\int\limits_{0}^{\infty}\left[\varrho_0,\, e^{-i\mathscr{H}t'}\mathscr{M}_x e^{i\mathscr{H}t'}\right]\mathscr{M}_x\cos\omega(t-t')\,dt'\right\} \qquad \text{(IV.9)}$$

и, согласно определению (IV.1a),

$$\chi''(\omega) = -\frac{iV}{\hbar}\int\limits_{0}^{\infty}\sin(\omega t')\,\mathrm{Sp}\Big\{\left[\varrho_0,\, e^{-i\mathscr{H}t'}\mathscr{M}_x e^{i\mathscr{H}t'}\right]\mathscr{M}_x\Big\}\,dt'. \qquad \text{(IV.10)}$$

Учтём, что температура обычно достаточно высока для того, чтобы для равновесной матрицы плотности (IV.3) можно было использовать линейное разложение

$$\varrho_0 \approx \left(\mathscr{E} - \frac{\hbar\mathscr{H}}{kT}\right)\frac{1}{\mathrm{Sp}\,\mathscr{E}},$$

где $\mathscr{E}$ — единичный оператор; тогда восприимчивость $\chi''(\omega)$ становится равной

$$\chi''(\omega) = -\frac{iV}{kT\,\mathrm{Sp}\,\mathscr{E}}\sum_{n,\,n'}\int\limits_{0}^{\infty}\sin(\omega t')e^{-i(E_n-E_{n'})t'}\left|\langle n|\mathscr{M}_x|n'\rangle\right|^2(E_{n'}-E_n)\,dt', \qquad \text{(IV.11)}$$

откуда, интегрируя по частям, получаем

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega V}{kT\,\mathrm{Sp}\,\mathscr{E}}\int\limits_{0}^{\infty}\cos(\omega t')\sum_{n,\,n'}\left|\langle n|\mathscr{M}_x|n'\rangle\right|^2 e^{-i(E_n-E_{n'})t'}\,dt'. \qquad \text{(IV.12)}$$

Выражение (IV.12) можно преобразовать к более компактной форме двумя способами.

В первом способе, вводя в рассмотрение оператор Гейзенберга

$$\mathscr{M}_x(t) = e^{i\mathscr{H}t}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}t}, \qquad \text{(IV.12a)}$$

можно переписать (IV.12) в виде

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega V}{kT\,\mathrm{Sp}\,\mathscr{E}} \int\limits_0^\infty \cos(\omega t')G(t')\,dt', \qquad \text{(IV.13)}$$

где

$$G(t) = \mathrm{Sp}\{\mathscr{M}_x(t)\mathscr{M}_x\}. \qquad \text{(IV.13a)}$$

Функцию $G(t)$ назовём функцией корреляции, или функцией релаксации намагниченности системы.

Во втором способе выражение (IV.12) можно переписать в виде

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega V}{4kT\,\mathrm{Sp}\,\mathscr{E}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}\right) \sum_{n,\,n'} \bigl|\langle n|\mathscr{M}_x|n'\rangle\bigr|^2 e^{-i(E_n - E_{n'})t'}\,dt'.$$

Отсюда после применения хорошо известной формулы для δ-функции

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{ixt}\,dt$$

получаем

$$\chi''(\omega) = \frac{2\pi\omega V}{4kT\,\mathrm{Sp}\,\mathscr{E}} \sum{}' \bigl|\langle n|\mathscr{M}_x|n'\rangle\bigr|^2, \qquad \text{(IV.14)}$$

где суммирование $\sum'$ производится только по тем энергетическим уровням, для которых $|E_n - E_{n'}| = \hbar\omega$. Обычно, вводя в рассмотрение вероятности переходов, выражение (IV.14) используют как отправную точку для вывода (IV.13) с помощью интегрального представления δ-функции. Из равенства (IV.14) в общем виде следует, что функция формы $f(\omega)$, определяющая форму линии, пропорциональна сумме $\sum'|\langle n|\mathscr{M}_x|n'\rangle|^2$. Точная зависимость этого выражения от ω вытекает из условия, ограничивающего суммирование только по тем уровням, для которых $|E_n - E_{n'}| = \hbar\omega$. Формулы (IV.13) и (IV.14) являются весьма общими и справедливы в случае, когда спектр магнитного поглощения системы содержит одну или несколько острых резонансных линий, т. е. в случае ядерного магнитного резонанса. Математически это условие может быть сформулировано следующим образом.

Гамильтониан $\hbar\mathscr{H}$ системы представляет собой сумму главной части $\hbar\mathscr{H}_0$ и малой возмущающей части, которую удобно записать в виде $\hbar\varepsilon\mathscr{H}_1$, где ε — параметр малости возмущения. В отсутствие $\mathscr{H}_1$ спектр поглощения системы состоит из одной или нескольких бесконечно острых линий с частотами ω_α, а восприимчивость $\chi''(\omega)$ может быть записана в форме

$$\chi_0''(\omega) = \sum A_\alpha \delta(\omega - \omega_\alpha); \qquad \text{(IV.15)}$$

при этом функция релаксации $G(t)$, пропорциональная Фурье-преобразованию $\chi''(\omega)$, имеет вид

$$G_0(t) = \sum G_\alpha^0 e^{i\omega_\alpha t}. \qquad \text{(IV.15a)}$$

Если существует возмущение $\hbar\varepsilon\mathscr{H}_1$, то функция релаксации принимает вид $G(\varepsilon, t)$ и может быть в принципе вычислена вплоть до любого порядка по ε методом возмущений; восприимчивость $\chi''(\omega, \varepsilon)$ получается как Фурье-преобразование $G(\varepsilon, t)$.

Прежде чем производить детальный расчёт, кратко рассмотрим соотношение между $\chi''(\omega)$ и поведением намагниченности после окончания действия радиочастотного импульса. Хорошо известно и достаточно очевидно, что для линейных систем стационарная реакция на возбуждение $\cos\omega t$ представляется Фурье-преобразованием нестационарной реакции на бесконечно острый импульс $\delta(t)$. Однако на практике для аппроксимации такого импульса к системе спинов необходимо приложить кратковременно действующее магнитное поле, значительно большее постоянного поля H_0.

Для системы взаимодействующих ядерных спинов в магнитном поле, характеризующейся острой резонансной линией на частоте ω_0, действие бесконечно острого импульса постоянного поля можно аппроксимировать радиочастотным импульсом частоты $\omega = \omega_0$ со значительно большей длительностью τ и меньшей амплитудой H_1. Поскольку в системе координат, вращающейся с частотой ω, отлично от нуля только постоянное поле H_1, то для аппроксимации бесконечно острого импульса конечной амплитуды достаточно того, чтобы H_1 было значительно больше локального поля; последнее представляет собой гораздо менее жёсткое условие.

Мы вернёмся к этому вопросу ещё раз после более подробного изучения дипольного уширения.

Б. УШИРЕНИЕ, ВЫЗВАННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МЕЖДУ ОДИНАКОВЫМИ СПИНАМИ

§ 3. ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Полный гамильтониан системы одинаковых взаимодействующих спинов в сильном внешнем поле может быть записан в виде

$$\hbar\mathscr{H} = \hbar(\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1). \tag{IV.16}$$

Основной гамильтониан

$$\hbar\mathscr{H}_0 = \sum_j Z^j = -\gamma\hbar H_0 \sum_j I_z^j \tag{IV.16а}$$

описывает энергетические уровни, определяемые выражением $\hbar E_M^0 = -\gamma\hbar H_0 M$, где M — собственное значение оператора

$$I_z = \sum_j I_z^j.$$

Гамильтониан возмущения $\hbar\mathscr{H}_1$, ответственный за уширение, имеет вид

$$\hbar\mathscr{H}_1 = \sum_{j<k} W_{jk} = \sum_{j<k} \frac{\hbar^2\gamma^2}{r_{jk}^3}\left(\mathbf{I}^j \cdot \mathbf{I}^k - 3\,\frac{(\mathbf{I}^j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{I}^k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^2}\right). \tag{IV.16б}$$

Прежде всего рассмотрим несколько подробнее взаимодействие между двумя спинами, которые будем обозначать для краткости $\mathbf{i}$ и $\mathbf{i}'$. Пусть θ и φ — полярные координаты вектора $\mathbf{r}$, описывающего их взаимное положение, причём ось z направлена

параллельно внешнему полю. Тогда $W_{ii'}$ можно записать в виде

$$\begin{aligned} W_{ii'} &= \frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}\Big(\mathbf{i}\cdot\mathbf{i}' - 3\big[i_z\cos\theta + \sin\theta(i_x\cos\varphi + i_y\sin\varphi)\big]\times \\ &\times\big[i'_z\cos\theta + \sin\theta(i'_x\cos\varphi + i'_y\sin\varphi)\big]\Big) = \\ &= \frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}\left(\mathbf{i}\cdot\mathbf{i}' - 3\left[i_z\cos\theta + \frac{1}{2}\sin\theta\big(i_+e^{-i\varphi} + i_-e^{i\varphi}\big)\right]\times\right. \\ &\left.\times\left[i'_z\cos\theta + \frac{1}{2}\sin\theta\big(i'_+e^{-i\varphi} + i'_-e^{i\varphi}\big)\right]\right) = \\ &= \frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}(A+B+C+D+E+F), \end{aligned} \tag{IV.17}$$

где

$$\begin{aligned} A &= i_z i'_z\big(1 - 3\cos^2\theta\big), \\ B &= -\frac{1}{4}\big(1-3\cos^2\theta\big)(i_+i'_- + i_-i'_+) = \frac{1}{2}\big(1-3\cos^2\theta\big)(i_zi'_z - \mathbf{i}\cdot\mathbf{i}'), \\ C &= -\frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi}(i_zi'_+ + i'_zi_+), \\ D &= C^* = -\frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta\, e^{i\varphi}(i_zi'_- + i'_zi_-), \\ E &= -\frac{3}{4}\sin^2\theta\, e^{-2i\varphi}\, i_+i'_+, \\ F &= E^* = -\frac{3}{4}\sin^2\theta\, e^{2i\varphi}\, i_-i'_-. \end{aligned} \tag{IV.18}$$

Запись W в такой форме вызвана следующими причинами. Согласно формуле (IV.14),

$$\chi''(\omega) \sim {\sum_{n,\,n'}}' \big|\langle n|\mathscr{M}_x|n'\rangle\big|^2.$$

Это приводит к необходимости определить изменение в положении энергетических уровней, отвечающих $\hbar\mathscr{H}_0$, обусловленное наличием $\hbar\mathscr{H}_1$. Операторы A, B, C, D, E, F дают качественно различные вклады в это изменение. Упомянутые операторы, действуя на состояние невозмущённого гамильтониана, характеризующееся значениями $i_z = m$, $i'_z = m'$, приводят к следующему изменению этого состояния:

$$\begin{array}{llll} A & \Delta m = 0 & \Delta m' = 0 & \Delta(m+m') = 0, \\ B & \Delta m = \pm 1 & \Delta m' = \mp 1 & \Delta(m+m') = 0, \\ C & \Delta m = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} & \Delta m' = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} & \Delta(m+m') = 1, \\ D & \Delta m = \begin{cases} 0 \\ -1 \end{cases} & \Delta m' = \begin{cases} -1 \\ 0 \end{cases} & \Delta(m+m') = -1, \\ E & \Delta m = 1 & \Delta m' = 1 & \Delta(m+m') = 2, \\ F & \Delta m = -1 & \Delta m' = -1 & \Delta(m+m') = -2. \end{array} \tag{IV.19}$$

Рассмотрим теперь энергетический уровень $\hbar E_M^0 = -\gamma\hbar H_0 M$, соответствующий гамильтониану (IV.16a). Этот уровень сильно вырожден, так как существует много

способов, которыми можно скомбинировать отдельные значения $I_z^j = m_j$, чтобы получить величину $M = \sum m_j$. Таким образом, уровень $\hbar E_M^0$ соответствует вырожденному множеству состояний $|M\rangle$, причём вырождение снимается (по крайней мере частично) возмущением, описываемым гамильтонианом $\hbar\mathscr{H}_1$, который расщепляет уровень $\hbar E_M^0$ на много подуровней. Согласно первому приближению теории возмущений, вклад первого порядка в расщепление уровня $\hbar E_M^0$ дают лишь те члены гамильтониана возмущения, которые обладают отличными от нуля матричными элементами внутри множества $|M\rangle$, т. е. те, которые, действуя на состояние $|M\rangle$, не вызывают изменения величины M. Обращаясь к формуле (IV.19), мы видим, что только те части W, которые отвечают операторам A и B, удовлетворяют этому условию и должны быть сохранены для вычисления энергетических уровней $\hbar\mathscr{H}$ методом возмущений.

Член A имеет тот же вид, что и выражение для взаимодействия двух классических диполей и описывает упомянутое в разделе А взаимодействие одного диполя со статическим локальным полем, создаваемым другим диполем. Член B описывает взаимодействие, при котором возможно одновременное переворачивание двух соседних спинов в противоположных направлениях. Эта часть гамильтониана, названная «переворачивающей» частью, соответствует описанному в разделе А резонансному действию вращающегося локального поля. Влияние такого члена, как C, заключается в примешивании к состоянию $|M\rangle$ с невозмущённой энергией $\hbar E_M^0 = -\gamma\hbar H_0 M$ малой доли состояния $|M-1\rangle$. Таким образом, точное собственное состояние $\hbar\mathscr{H}$ следует представить в виде $|M\rangle + \alpha|M-1\rangle + \ldots$, где α — малая величина. Взаимодействие системы спинов с радиочастотным полем, приложенным вдоль оси OX, пропорционально $I_x = \sum I_x^j$ и может индуцировать только переходы с $\Delta M = \pm 1$. Слабые переходы между состоянием, скажем, $|M-2\rangle +$ малая примесь, энергия которого приблизительно равна $-\gamma\hbar H_0(M-2)$, и состоянием $|M\rangle + \alpha|M-1\rangle + \ldots$ становятся возможными с вероятностью порядка α^2. Разность энергии между этими состояниями приблизительно равна $2\hbar\omega_0$. Следовательно, таким переходам на частоте $2\omega_0$ соответствует очень слабая линия, которую обычно трудно наблюдать экспериментально. Легко видеть, что линии сравнимых интенсивностей появляются на частотах 0 и $3\omega_0$.

Доказательство справедливости сохранения в гамильтониане $\hbar\mathscr{H}_1$ только членов A и B, которые коммутируют с $\mathscr{H}_0$ и обычно называются адиабатической или секулярной частью $\hbar\mathscr{H}_1$ и которые впредь будут обозначаться как $\hbar\mathscr{H}_1'$, может быть также дано следующим способом. Так как $\chi''(\omega)$ пропорционально Фурье-преобразованию $G(t) = \mathrm{Sp}\{\mathscr{M}_x(t)\mathscr{M}_x\}$, то оно может быть вычислено, если известно $\mathscr{M}_x(t) = e^{i\mathscr{H}t}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}t}$. В этом случае $\mathscr{M}_x(t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{i}\,\frac{d\mathscr{M}_x}{dt} = \left[\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1,\, \mathscr{M}_x(t)\right]. \tag{IV.20}$$

При решении этого уравнения обычно используют так называемое представление взаимодействия. Для этого введём оператор

$$\widetilde{\mathscr{M}_x}(t) = e^{-i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{M}_x(t)e^{i\mathscr{H}_0 t}. \tag{IV.21}$$

Если возмущение $\hbar\mathscr{H}_1$ отсутствует, то $\widetilde{\mathscr{M}_x}(t)$ точно равно $\mathscr{M}_x$ и не зависит от времени. Поэтому, если $\hbar\mathscr{H}_1$ мало, разумно ожидать, что изменение $\widetilde{\mathscr{M}_x}(t)$ будет медленным. Уравнение движения для $\widetilde{\mathscr{M}_x}(t)$ с учётом (IV.20) и (IV.21) можно записать в виде

$$\frac{1}{i}\,\frac{d\widetilde{\mathscr{M}_x}}{dt} = \left[e^{-i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{H}_1 e^{i\mathscr{H}_0 t},\, \widetilde{\mathscr{M}_x}(t)\right]. \tag{IV.22}$$

В качестве основного набора состояний будем использовать собственные состояния $\hbar\mathscr{H}_0$, которые обозначим $|E^0, s\rangle$; второе квантовое число s вводится для того, чтобы различать вырожденные собственные состояния $\hbar\mathscr{H}_0$ с одинаковой энергией $\hbar E^0$. В таком случае уравнение (IV.22) может быть записано в следующей матричной форме:

$$\frac{1}{i}\frac{d}{dt}\left\langle E^0, s\middle|\widetilde{\mathscr{M}_x}\middle|E^{0\prime}, s'\right\rangle = \sum_{E'', s''} e^{-i\left(E^0-E^{0''}\right)t}\left\langle E^0, s\middle|\mathscr{H}_1\middle|E^{0''}, s''\right\rangle\left\langle E^{0''}, s''\middle|\widetilde{\mathscr{M}_x}\middle|E^{0\prime}, s'\right\rangle - \\ - e^{-i\left(E^{0''}-E^{0\prime}\right)t}\left\langle E^0, s\middle|\widetilde{\mathscr{M}_x}\middle|E^{0''}, s''\right\rangle\left\langle E^{0''}, s''\middle|\mathscr{H}_1\middle|E^{0\prime}, s'\right\rangle. \qquad \text{(IV.23)}$$

Поскольку $\widetilde{\mathscr{M}_x}$ медленно изменяется во времени, разумно предположить, что в правой части (IV.23) вклад членов с быстро меняющимися экспонентами $\exp\{-i(E^0 - E^{0''})t\}$ усредняется почти до нуля, и ими можно пренебречь по сравнению с секулярными членами, для которых $E^{0''} = E^{0\prime}$ или $E^{0''} = E^0$. Это вполне эквивалентно тому, что в гамильтониане возмущения $\hbar\mathscr{H}_1$ остаётся только часть, коммутирующая с $\hbar\mathscr{H}_0$.

В этом случае уравнение (IV.23) приводится к

$$\frac{1}{i}\frac{d}{dt}\left\langle E^0, s\middle|\widetilde{\mathscr{M}_x}\middle|E^{0\prime}, s'\right\rangle = \\ = \sum_{s''}\left\langle E^0, s\middle|\mathscr{H}_1\middle|E^0, s''\right\rangle\left\langle E^0, s''\middle|\widetilde{\mathscr{M}_x}\middle|E^{0\prime}, s'\right\rangle - \\ - \left\langle E^0, s\middle|\widetilde{\mathscr{M}_x}\middle|E^{0\prime}, s''\right\rangle\left\langle E^{0\prime}, s''\middle|\mathscr{H}_1\middle|E^{0\prime}, s'\right\rangle. \qquad \text{(IV.23a)}$$

Задача отыскания собственных значений даже сокращённого, или, как его иногда называют, «укороченного», гамильтониана

$$\hbar(\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1') = \sum_j Z^j + \sum_{j<k}\gamma^2\hbar^2\,\frac{A_{jk} + B_{jk}}{r_{jk}^3},$$

знание которых необходимо для вычисления восприимчивости по (IV.14) или функции $G(t)$ с помощью сокращённой системы (IV.23a), является очень трудной и точное решение её не известно. Можно, однако, обойтись качественными выводами, сделанными в разделе А, используя метод моментов резонансной кривой, к описанию которого мы теперь перейдём.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОМЕНТОВ

Для резонансной кривой, описываемой нормированной функцией формы $f(\omega)$ с максимумом на частоте ω_0, n-й момент M_n относительно ω_0 определяется выражением

$$M_n = \int(\omega - \omega_0)^n f(\omega)\,d\omega.$$

Если $f(\omega)$ симметрична относительно ω_0, то все нечётные моменты равны нулю. Знание моментов даёт некоторую информацию о форме резонансной кривой и, в частности, о скорости, с которой она спадает до нуля на крыльях вдали от ω_0.

Достоинство метода моментов состоит в том, что моменты могут быть вычислены на основании общих принципов без определения собственных состояний общего

гамильтониана $\hbar\mathscr{H}$. Прежде чем останавливаться на вычислении моментов, рассмотрим два примера резонансных кривых разной формы. Гауссова кривая описывается нормированной функцией

$$f(\omega) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\Delta^2}\right), \tag{IV.24}$$

для которой легко найти

$$M_2 = \Delta^2, \quad M_4 = 3\Delta^4,$$
$$M_{2n} = (2n-1)\Delta^{2n},$$

причём нечётные моменты равны нулю. Полуширина на половине высоты δ, определяемая соотношением $f(\omega_0+\delta) = f(\omega_0)/2$, или $\exp(-\delta^2/2\Delta^2) = 1/2$, оказывается равной

$$\delta = \Delta\sqrt{2\lg 2} = 1,18\Delta.$$

Отсюда видно, что значение второго момента $M_2 = \Delta^2$ для гауссовой кривой обеспечивает удовлетворительное приближение для ширины линии δ.

Другой формой линии, которая часто наблюдается в магнитном резонансе и которая уже рассматривалась в гл. II в связи с линиями, уширенными благодаря сильным столкновениям, является лоренцева форма, описываемая нормированной функцией

$$f(\omega) = \frac{\delta}{\pi}\frac{1}{\delta^2+(\omega-\omega_0)^2}, \tag{IV.25}$$

где δ — полуширина на половине высоты.

В этом случае ни второй, ни более высокие моменты не могут быть определены, так как соответствующие интегралы расходятся. Однако иногда теория даёт конечные значения для второго и четвёртого моментов линий, которые в экспериментально наблюдаемой области имеют лоренцеву форму. В соответствии с конечными значениями M_2 и M_4 далеко на крыльях линии, где невозможно произвести достаточно точные измерения поглощения вследствие его малой величины, линия должна изменяться более быстро, чем это следует из лоренцевой формы.

Грубая, но удобная пробная модель состоит в описании кривой по формуле (IV.25) внутри интервала $|\omega-\omega_0| \leqslant \alpha$, где $\alpha \gg \delta$ и в предположении о том, что она равна нулю вне этого интервала. Тогда, пренебрегая членами порядка δ/α, найдём

$$M_2 = \Delta^2 = \frac{2\alpha\delta}{\pi}, \quad M_4 = \frac{2\alpha^3\delta}{3\pi}, \tag{IV.25а}$$

откуда, если известны M_2 и M_4, можно вычислить δ и α. Поскольку

$$\frac{M_4}{M_2^2} = \frac{\pi\alpha}{6\delta},$$

упомянутая модель может быть использована, лишь когда теоретическое отношение M_4/M_2^2 оказывается большим числом. В этом случае

$$\frac{\delta}{\Delta} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{M_2^2}{M_4}}. \tag{IV.25б}$$

Ширина на половине высоты значительно меньше, чем среднеквадратичная ширина. С другой стороны, предположение о гауссовой форме линии может быть разумным всякий раз, когда отношение M_4/M_2^2 порядка 3.

§ 5. МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ МОМЕНТОВ

Основной недостаток метода моментов состоит в том, что важный вклад в значение момента (вклад тем существеннее, чем выше момент) дают крылья кривой, которые на практике не наблюдаются. Необходимо из вычисленных моментов линии магнитного резонанса с центром на ларморовской частоте $\omega = \omega_0$ исключить вклады от сопутствующих линий на частотах $\omega = 0$, $2\omega_0$, $3\omega_0$, о которых упоминалось ранее. Легко видеть, что, несмотря на их малую интенсивность (благодаря удалённости от центральной частоты ω_0), их вклад во второй момент сравним с вкладом от главной линии, и тем больше, чем выше порядок момента. Для исключения вкладов от них следует рассматривать в гамильтониане возмущения $\hbar\mathscr{H}_1$, ответственного за уширение, только его секулярную часть $\hbar\mathscr{H}_1'$, которая коммутирует с $\mathscr{H}_0$ и, следовательно, не может отвечать перемешиванию состояний с различными полными M; такое смешивание является причиной появления побочных линий. Таким образом, сокращение дипольного гамильтониана до его секулярной части

$$\hbar\mathscr{H}_1' = \sum_{j<k} \frac{\gamma^2\hbar^2}{r_{jk}^3}(A_{jk} + B_{jk})$$

не только упрощает вычисление моментов, но и делает его более точным.

Прежде чем начать расчёт, отметим, что линия магнитного резонанса симметрична относительно центральной частоты ω_0. Убедимся в правильности этого утверждения. Если $|a\rangle$ и $|b\rangle$ — два собственных состояния $\hbar(\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1')$ с разностью энергий $\hbar(E_a - E_b) = \hbar\omega_0 + \delta_{ab}$, то два состояния $|\tilde{a}\rangle$ и $|\tilde{b}\rangle$, полученные из $|a\rangle$ и $|b\rangle$ соответственно путём переворота всех спинов в обратном направлении, будут также собственными состояниями $\hbar(\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1')$ с $\hbar(E_{\tilde{a}} - E_{\tilde{b}}) = \hbar\omega_0 - \delta_{ab}$. Таким образом, каждому переходу с частотой $(\omega_0 + u)$ соответствует переход равной интенсивности с частотой $(\omega_0 - u)$. Если $f(\omega)$ — функция формы, то $h(u) = f(\omega_0 + u)$ — *чётная* функция u. Поскольку моменты кривой пропорциональны производным в начале координат от их Фурье-преобразования, мы будем применять для их вычисления формулу (IV.13). Вследствие узости линии ядерного магнитного резонанса можно пренебречь изменением величины ω в пределах ширины линии и предположить, что форма линии описывается $\chi''(\omega)/\omega$, так же как и $\chi''(\omega)$. Тогда, поскольку $f(\omega)$ — нормированная функция формы, (IV.13) может быть переписано в виде

$$f(\omega) = \mathscr{A} \int_0^\infty G(t)\cos\omega t\,dt, \tag{IV.26}$$

где постоянная $\mathscr{A}$ определяется из условия нормировки $f(\omega)$, а определённая ранее чётная функция $G(t)$ равна $\mathrm{Sp}\{\mathscr{M}_x(t)\mathscr{M}_x\}$. Обратно

$$G(t) = \frac{2}{\pi\mathscr{A}} \int_0^\infty f(\omega)\cos\omega t\,d\omega. \tag{IV.27}$$

Согласно вышеизложенному, в выражении

$$\mathscr{M}_x(t) = e^{i\mathscr{H}t}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}t}$$

следует вместо $\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1$ подставить $\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1'$, что значительно упрощает вычисления. Поскольку $\mathscr{H}_0$ и $\mathscr{H}_1'$ коммутируют, можно записать

$$\exp\bigl\{i(\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1')\bigr\} = \exp\{i\mathscr{H}_0 t\}\exp\{i\mathscr{H}_1' t\}.$$

Учитывая, что зеемановский гамильтониан $\hbar\mathscr{H}_0$ равен $\hbar\omega_0 I_z$, функцию $G(t)$ можно переписать в виде

$$G(t) = \mathrm{Sp}\Big\{e^{i\omega_0 I_z t} e^{i\mathscr{H}_1' t} \mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_1' t} e^{-\omega_0 I_z t} \mathscr{M}_x\Big\}. \tag{IV.28}$$

Шпур произведения операторов инвариантен относительно циклической перестановки, поэтому

$$G(t) = \mathrm{Sp}\Big\{e^{i\mathscr{H}_1' t} \mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_1' t} e^{-\omega_0 I_z t} \mathscr{M}_x e^{i\omega_0 I_z t}\Big\}. \tag{IV.28a}$$

В этом выражении оператор $e^{i\omega_0 I_z t}$ определяет поворот на угол $\omega_0 t$ вокруг оси z, и, следовательно, можно записать

$$\begin{gathered} e^{-i\omega_0 I_z t} \mathscr{M}_x e^{i\omega_0 I_z t} = \mathscr{M}_x \cos\omega_0 t + \mathscr{M}_y \sin\omega_0 t, \\ G(t) = \cos\omega_0 t\,\mathrm{Sp}\Big\{e^{i\mathscr{H}_1' t} \mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_1' t} \mathscr{M}_x\Big\} + \\ + \sin\omega_0 t\,\mathrm{Sp}\Big\{e^{i\mathscr{H}_1' t} \mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_1' t} \mathscr{M}_y\Big\}. \end{gathered} \tag{IV.29}$$

Легко видеть, что второй член в (IV.29) равен нулю, так как поворот спинов на 180°, например, вокруг оси OX, не изменяет $\mathscr{H}_1'$ и $\mathscr{M}_x$, но преобразует $\mathscr{M}_y$ в $-\mathscr{M}_y$.

Заменяя в (IV.27) $G(t)$ на $G_1(t)\cos\omega_0 t$, где

$$G_1(t) = \mathrm{Sp}\Big\{e^{i\mathscr{H}_1' t} \mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_1' t} \mathscr{M}_x\Big\}$$

называется сокращённой функцией автокорреляции, и вводя обозначение

$$h(u) = f(\omega_0 + u),$$

получаем

$$G_1(t)\cos\omega_0 t = \frac{2}{\pi\mathscr{A}} \int\limits_{-\omega_0}^{\infty} f(\omega_0 + u)\cos(\omega_0 + u)t\,du.$$

Заменяя нижний предел на $-\infty$, что допустимо для узких линий, найдём

$$G_1(t)\cos\omega_0 t = \frac{2}{\pi\mathscr{A}} \left[\cos\omega_0 t \int\limits_{-\infty}^{\infty} h(u)\cos ut\,du - \sin\omega_0 t \int\limits_{-\infty}^{\infty} h(u)\sin ut\,du\right].$$

Поскольку $h(u)$ является чётной функцией, второй интеграл равен нулю и

$$\begin{gathered} G_1(t) = \mathrm{Sp}\Big\{e^{\mathscr{H}_1' t} \mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_1' t} \mathscr{M}_x\Big\}, \\ G_1(t) = \frac{2}{\pi\mathscr{A}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} h(u)\cos ut\,du. \end{gathered} \tag{IV.30}$$

Различные моменты кривой распределения $h(u)$ относительно резонансной частоты $\omega = \omega_0$ определяются выражением

$$M_n = \int\limits_{-\infty}^{\infty} h(u) u^n\,du.$$

Нечётные моменты равны нулю, а чётные определяются формулой

$$M_{2n} = (-1)^n \frac{1}{2}\pi\mathscr{A}\left(\frac{d^{2n}G_1(t)}{dt^{2n}}\right)\Bigg|_{t=0} = (-1)^n\left(\frac{d^{2n}G_1(t)}{dt^{2n}}\right)\Bigg|_{t=0}\frac{1}{G_1(0)}. \tag{IV.31}$$

Таким образом, для вычисления моментов резонансной кривой достаточно разложить $G_1(t)$ в выражении (IV.30) по степеням t. При этом коэффициенты разложения представляют собой шпуры от операторов, которые являются полиномами от $\mathscr{H}_1'$ и $\mathscr{M}_x$.

Сущность метода заключается в том, что значения упомянутых шпуров не зависят от выбора основных состояний и могут быть вычислены, например, в представлении, где значения $m^j = I_z^j$ отдельных спинов (поэтому представление называется m^j-представлением) являются хорошими квантовыми числами. Таким образом, нет необходимости решать проблему отыскания собственных состояний $|n\rangle$ полного гамильтониана. Из определения (IV.30) функции $G_1(t)$ вытекает, что значение её p-й производной в момент $t = 0$ определяется выражением

$$\left(\frac{d^pG_1(t)}{dt^p}\right)\Bigg|_{t=0} = i^p\,\mathrm{Sp}\Big\{\underbrace{[\mathscr{H}_1', [\mathscr{H}_1', [\ldots, [\mathscr{H}_1',}_{p\ \text{раз}} \mathscr{M}_x]\ldots]]]\mathscr{M}_x\Big\}. \tag{IV.32}$$

Формула (IV.32) просто находится из дифференциального уравнения

$$\frac{1}{i}\frac{d\mathscr{M}_x'}{dt} = [\mathscr{H}_1', \mathscr{M}_x'], \tag{IV.33}$$

которому удовлетворяет зависящий от времени оператор

$$\mathscr{M}_x'(t) = e^{i\mathscr{H}_1't}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_1't}.$$

Решение этого уравнения может быть представлено в виде ряда

$$\mathscr{M}_x'(t) = \mathscr{M}_x + \mathscr{M}_x'^{(1)}(t) + \ldots + \mathscr{M}_x'^{(n)}(t),$$

отдельные члены которого получаются методом индукции с помощью соотношения

$$\mathscr{M}_x'^{(n)}(t) = i\int_0^t [\mathscr{H}_1', \mathscr{M}_x'^{(n-1)}(t')]\,dt';$$

из последнего сразу же следует (IV.32). Из (IV.31) и (IV.32) для первых двух чётных моментов находим

$$M_2 = -\frac{\mathrm{Sp}\big\{[\mathscr{H}_1', I_x]^2\big\}}{\mathrm{Sp}\{I_x^2\}}, \tag{IV.34}$$

$$M_4 = \frac{\mathrm{Sp}\big\{[\mathscr{H}_1', [\mathscr{H}_1', I_x]]^2\big\}}{\mathrm{Sp}\{I_x^2\}}. \tag{IV.34a}$$

В (IV.34) $\mathscr{M}_x$ заменено полным спином I_x, пропорциональным $\mathscr{M}_x$. Поскольку мы определили гамильтониан в виде $\hbar\mathscr{H}$, следует помнить, что эти моменты соответствуют ширинам линии, измеренным в единицах $\omega = 2\pi\nu$.

§ 6. ВЫЧИСЛЕНИЕ ВТОРОГО И ЧЕТВЁРТОГО МОМЕНТОВ

Коммутатор $[\mathscr{H}_1', I_x]$, содержащийся в выражениях (IV.34), для M_2 и M_4 вычисляется по формуле (если учесть, что оператор $I_x^j + I_x^k$ коммутирует с $\mathbf{I}^j \cdot \mathbf{I}^k$)

$$\begin{aligned}[][\mathscr{H}_1', I_x] &= \gamma^2\hbar \sum_{j<k} \frac{1}{r_{jk}^3} \left[A_{jk} + B_{jk}, \sum_l I_x^l\right] = \\ &= \gamma^2\hbar \sum_{j<k} \frac{1}{r_{jk}^3} \frac{3}{2}\left(1 - 3\cos^2\theta_{jk}\right)\left[I_z^j I_z^k, I_x^j + I_x^k\right].\end{aligned} \qquad \text{(IV.35)}$$

В дальнейшем будет показано, что на коммутатор $[\mathscr{H}_1', I_x]$, а следовательно, и на второй момент линии не влияют взаимодействия между спинами, гамильтонианы которых коммутируют с I_x, и, в частности, любое скалярное взаимодействие типа $\mathbf{I}^j \cdot \mathbf{I}^k$. Используя основные свойства составляющих моментов количества движения, получаем

$$[\mathscr{H}_1', I_x] = \frac{3}{2} i\gamma^2\hbar \sum_{j<k} \frac{1 - 3\cos^2\theta_{jk}}{r_{jk}^3}\left(I_z^j I_y^k + I_z^k I_y^j\right), \qquad \text{(IV.36)}$$

$$-\operatorname{Sp}\left\{[\mathscr{H}_1', I_x]^2\right\} = \frac{2}{9}\gamma^4\hbar^2 I^2 (I+1)^2 (2I+1)^N \sum_{j<k} b_{jk}^2, \qquad \text{(IV.37)}$$

где

$$b_{jk} = \frac{3}{2}\,\frac{1 - 3\cos^2\theta_{jk}}{r_{jk}^3},$$

N — число спинов, а θ_{jk} — угол, образованный вектором $\mathbf{r}_{jk}$ с внешним магнитным полем H_0.

Сумма $\sum_{j<k} b_{jk}^2$ абсолютно сходится, поэтому можно пренебречь поверхностными эффектами и записать

$$\sum_{j<k} b_{jk}^2 = \frac{1}{2}\sum_{j\neq k} b_{jk}^2 = \frac{1}{2} N \sum_k b_{jk}^2,$$

где последняя сумма не зависит от индекса j. Аналогичным образом $\operatorname{Sp} I_x^2 = \sum_j \operatorname{Sp}(I_x^j)^2 = {}^1\!/_3\, N I(I+1)(2I+1)^N$ и для второго момента получаем следующее выражение (формула Ван-Флека)

$$\begin{aligned} M_2 = \overline{\Delta\omega^2} &= \frac{1}{3}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\sum_k b_{jk}^2 = \\ &= \frac{3}{4}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\sum_k \frac{\left(1 - 3\cos^2\theta_{jk}\right)^2}{r_{jk}^6}.\end{aligned} \qquad \text{(IV.38)}$$

Для порошка, содержащего кристаллы с хаотическими ориентациями, $(1 - 3\cos^2\theta_{jk})^2$ можно усреднить по всем направлениям, что приводит к выражению

$$M_2 = \frac{3}{5}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\sum_k \frac{1}{r_{jk}^6}. \qquad \text{(IV.39)}$$

Для простой кубической решётки с постоянной d имеем

$$\sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} = \frac{8{,}5}{d^6}$$

и

$$M_2 = 5{,}1\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\frac{1}{d^6}. \tag{IV.39a}$$

В случае монокристалла с простой кубической решёткой найдено [1]

$$M_2 = \overline{\Delta\omega^2} = 12{,}3\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\frac{1}{d^6}\big(\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4 - 0{,}187\big), \tag{IV.39б}$$

где λ_1, λ_2 и λ_3 — направляющие косинусы внешнего поля относительно осей кристалла.

В связи с этим заметим, что второй момент M_2 оказывается в $^9/_4 = (^3/_2)^2$ раз больше, чем в случае, когда в гамильтониане возмущения $\hbar\mathscr{H}_1'$ учитывается только статическая связь

$$\gamma^2\hbar\sum_{j<k}\frac{A_{jk}}{r_{jk}^3}$$

и пренебрегается «переворачивающим» членом, описываемым оператором B. И наоборот, мы получаем завышенное значение, если вместо «укороченного» гамильтониана $\mathscr{H}_1$ будет использован полный гамильтониан, содержащий все члены от A до F. Простой расчёт показывает, что для порошка замена $\mathscr{H}_1'$ на $\mathscr{H}_1$ в коммутаторе $[\mathscr{H}_1', I_x]$ приводит к увеличению M_2 в $^{10}/_3$ раз.

Зная только второй момент, не всегда можно сделать даже качественные выводы относительно ширины резонансной линии. Выше было отмечено, что оператор любого взаимодействия, который коммутирует с I_x, как бы сильно он не влиял на форму линии, не даёт никакого вклада во второй момент. Поэтому, используя второе из выражений (IV.34), целесообразно вычислить ещё по крайней мере четвёртый момент. Хотя это вычисление не вызывает трудностей, оно очень громоздко и поэтому мы приведём здесь только окончательный результат

$$\begin{aligned} M_4 = \overline{\Delta\omega^4} = \gamma^8\hbar^4\Bigg[3\Big(\sum_k b_{jk}^2\Big)^2 - \frac{1}{3N}\sum_{jkl\neq} b_{jk}^2(b_{jl}-b_{kl})^2 - \\ -\frac{1}{5}\sum_k b_{jk}^4\Big(8 + \frac{3}{2I(I+1)}\Big)\Bigg]\left[\frac{I(I+1)}{3}\right]^2. \end{aligned} \tag{IV.40}$$

Символ $\sum\limits_{jkl\neq}$ означает, что в тройном суммировании не должно быть двух равных индексов. Если направление поля относительно кристаллографических осей произвольно, то даже для простой кубической решётки оценка (IV.40) чрезвычайно затруднительна.

Если сохранить в фигурных скобках только первый член, то $M_4 = 3M_2^2$, что отвечает гауссовой форме. Приближённое вычисление (IV.40) для простой кубической решётки в случае $I = {}^1/_2$ приводит к следующим значениям отношения M_4/M_2^2, при вычислении которого учитываются первые 26 ближайших соседних спинов для M_4.

Направление поля	[100]	[110]	[111]	Гауссова форма
M_4/M_2^2	2,07	2,22	2,30	3

Наконец, можно отметить, что для простой кубической решётки с полем вдоль направления [100] был вычислен шестой момент. В случае спина $I = {}^1/_2$ было получено отношение $M_6/M_2^3 \approx 5$ (вместо 15 для гауссовой формы). Оба отношения M_4/M_2^2 и M_6/M_2^3 оказываются заметно меньшими, чем для гауссовой формы, и характеризуют

кривую с более плоской вершиной, чем вершина гауссовой кривой. Однако на этом основании нельзя считать гауссову модель, достоинство которой состоит в её простоте, полностью неверной.

Обычно в литературе вместо M_4/M_2^2 приводится корень четвёртой степени из этой величины, что (несколько искусственно) уменьшает различие между истинной и гауссовой кривыми.

Направление поля	[100]	[110]	[111]	Гауссова форма
$\sqrt[4]{M_4/M_2^2}$	1,20	1,22	1,23	1,32

§ 7. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ФОРМОЙ ЛИНИИ И СИГНАЛОМ СВОБОДНОЙ ПРЕЦЕССИИ

Прежде чем сравнивать полученные выше результаты с экспериментом, мы покажем, что сокращённая функция автокорреляции $G_1(t)$, связанная с функцией формы $f(\omega) = h(\omega - \omega_0)$ посредством Фурье-преобразования (IV.30), имеет простой физический смысл. Эта функция пропорциональна амплитуде сигнала свободной прецессии после радиочастотного 90°-импульса и может быть непосредственно измерена. В некоторых случаях такое измерение более удобно, чем изучение резонансной кривой методом непрерывного воздействия в очень слабом радиочастотном поле.

Для доказательства справедливости этого утверждения предположим, что до наложения радиочастотного импульса система спинов находится в тепловом равновесии и описывается статистическим оператором

$$\varrho_{\text{равн}} \sim \exp\left(-\frac{\hbar\mathscr{H}}{kT}\right) \approx \mathscr{E} - \frac{\hbar\mathscr{H}}{kT} \approx \mathscr{E} - \frac{\omega_0 V}{\gamma kT} M_z. \tag{IV.41}$$

Мы пренебрегли малой разностью населённостей, обусловленной влиянием гамильтониана дипольного возмущения $\hbar\mathscr{H}_1$. В момент $t = 0$ вдоль оси OY системы координат, вращающейся с угловой скоростью $\omega = \omega_0$, прикладывается вращающееся поле H_1 в течение такого интервала τ, что $|\gamma| H_1 \tau = \pi/2$. Если поле H_1 значительно больше локального поля и, следовательно, $|\mathscr{H}_1' \tau| \ll 1$, то дипольное уширение в течение действия импульса можно не учитывать. В этом случае действие радиочастотного 90°-импульса заключается в преобразовании во вращающейся системе координат оператора $\mathscr{M}_z$ в $\mathscr{M}_x$, а в лабораторной системе координат — в преобразовании

$$\exp(i\omega I_z \tau)\mathscr{M}_x \exp(-i\omega I_z \tau) = \mathscr{M}_x \cos\omega\tau - \mathscr{M}_y \sin\omega\tau.$$

Тогда в конце импульса (с учётом равенства $\omega = \omega_0$) статистический оператор, описывающий систему, будет равен

$$\varrho(\tau) = \mathscr{E} - \frac{\omega_0 V}{\gamma KT}(\mathscr{M}_x \cos\omega_0\tau - \mathscr{M}_y \sin\omega_0\tau). \tag{IV.42}$$

Затем изменение во времени статистического оператора определяется гамильтонианом $\hbar\mathscr{H} = \hbar(\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1)$, где, как было уже показано, $\mathscr{H}_1$ можно заменить на секулярную часть $\mathscr{H}_1'$. Таким образом, в момент времени t имеем

$$\varrho(t) = \mathscr{E} - \frac{\omega_0 V}{\gamma kT} e^{i(\mathscr{H}_0+\mathscr{H}_1')(t-\tau)}(\mathscr{M}_x \cos\omega_0\tau - \mathscr{M}_y \sin\omega_0\tau)e^{-i(\mathscr{H}_0+\mathscr{H}_1')(t-\tau)}.$$

Поскольку $\mathscr{H}_0 = \omega_0 I_z$ и $\mathscr{H}_1'$ коммутируют между собой, последнее выражение может быть переписано в виде

$$\varrho(t) = \mathscr{E} - \frac{\omega_0 V}{\gamma kT}\Big[e^{i\mathscr{H}_1'(t-\tau)}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_1'(t-\tau)}\cos\omega_0 t - \\ - e^{i\mathscr{H}_1'(t-\tau)}\mathscr{M}_y e^{-i\mathscr{H}_1'(t-\tau)}\sin\omega_0 t\Big]. \tag{IV.43}$$

Составляющая намагниченности M_x определяется выражением

$$M_x(t) = \mathrm{Sp}\{\varrho(t)\mathscr{M}_x\} = -\frac{\omega_0 V}{\gamma kT}\cos\omega_0 t\,\mathrm{Sp}\Big\{e^{i\mathscr{H}_1't}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_1't}\mathscr{M}_x\Big\}. \tag{IV.44}$$

Здесь было использовано установленное ранее соотношение

$$\mathrm{Sp}\left\{e^{i\mathscr{H}_1't}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_1't}\mathscr{M}_y\right\} = 0$$

и предположение $|\mathscr{H}_1'\tau| \ll 1$. Формула (IV.44) показывает, что сокращённая функция автокорреляции

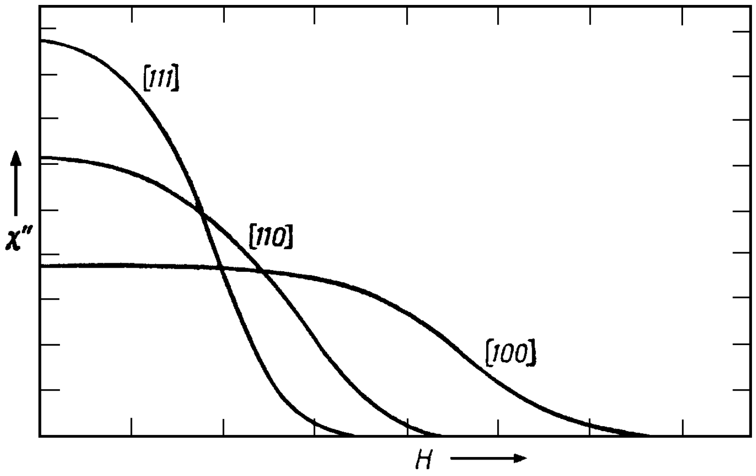
$$G_1(t) = \mathrm{Sp}\Big\{e^{i\mathscr{H}_1't}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_1't}\mathscr{M}_x\Big\} \tag{IV.44a}$$

действительно пропорциональна зависящей от времени амплитуде прецессирующей намагниченности образца. Таким образом, независимо от того, используется ли для определения формы линии метод непрерывного воздействия исчезающе малым радиочастотным полем, или нестационарный метод с сильными радиочастотными импульсами, теоретически задача сводится в принципе к определению функции $G_1(t)$ и нахождению её разложения по степеням t согласно (IV.32). Однако на практике такое вычисление всех членов, кроме нескольких первых, чрезвычайно громоздко. Поэтому применяются упрощающие модели, т. е. делаются предположения об общих формах $G_1(t)$ (или об её Фурье-преобразовании $f(\omega)$), подтверждённых более или менее правдоподобными физическими аргументами или просто хорошим согласием с экспериментом. Кроме того, в предполагаемое аналитическое выражение для $G_1(t)$ вводится достаточное количество параметров, чтобы получить соответствие со значениями моментов, вычисленных на основе общих принципов. Ранее мы встречались с двумя примерами упрощённых форм резонансных кривых. В первом случае предполагалась гауссова форма со среднеквадратичной шириной, определяемой $\sqrt{M_2}$, а во втором — усечённая лоренцева кривая, для которой отношение M_4/M_2^2 оказалось большим числом. Ниже будет подробно рассмотрен другой пример.

§ 8. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Фторид кальция CaF_2 представляет собой превосходный объект для проверки теории чисто дипольного уширения. Его легко получить в виде монокристаллов, содержащих только один сорт ядер F^{19} с отличными от нуля спинами. Квадрупольные эффекты отсутствуют, так как спин ядра F^{19} равен $1/2$. Ядра имеют большие магнитные моменты и образуют простую кубическую решётку. При сравнении разных характеристик ширины линии с теорией было найдено удовлетворительное согласие [2].

Здесь мы обсудим несколько более детальные работы [3, 4], где методом непрерывного воздействия были получены три резонансные кривые. Эти кривые, нормированные на одну и ту же площадь, приведены на фиг. 22 [3]. Фактически, как показано в гл. III, экспериментально наблюдаются производные резонансных кривых, а кривые на фиг. 22 были получены путём интегрирования этих производных, усреднённых по



Фиг. 22. Линии поглощения F^{19} в CaF_2 в случаях, когда магнитное поле направлено вдоль кристаллографических осей [100], [110] и [111].

нескольким экспериментальным кривым. Вершины их явно более плоские, чем вершины гауссовых кривых с равной площадью и одинаковым максимальным значением. Значения соответствующих моментов вместе с некоторыми более ранними результатами [2] приведены в табл. 1 и 2. Согласие с теорией вполне удовлетворительное.

С другой стороны, используя нестационарные методы, можно измерить сигнал свободной прецессии после 90°-импульса, т. е. $G_1(t)$ из (IV.44а) [4].

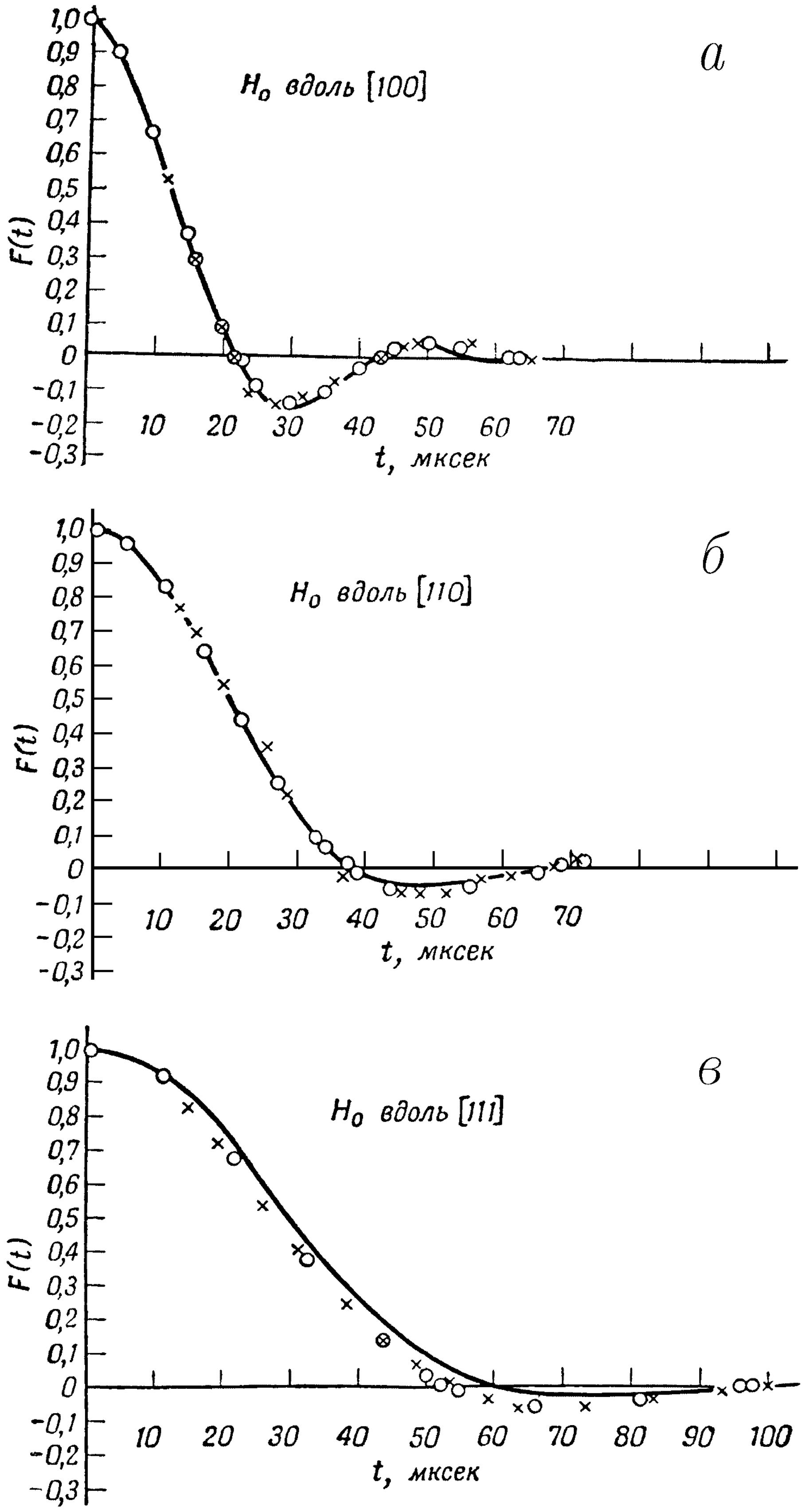
Таблица 1. **Квадратный корень из средних вторых моментов ($\sqrt{\langle\Delta\nu^2\rangle}$ в эрстедах) линии поглощения F^{19} в CaF_2 для различных направлений магнитного поля H относительно кристаллографических осей**

Направление **H**	Данные 1	Данные 2	Данные 3	Данные работы [2]	Теория
[100]	3,49±0,20	3,51±0,30	3,47±0,17	3,68±0,20	3,60
[110]	2,17±0,07	2,20±0,07	2,26±0,07	2,25±0,20	2,24
[111]	1,52±0,03	1,59±0,06		1,77±0,20	1,53

Таблица 2. **Корень четвёртой степени из средних четвёртых моментов ($\langle\Delta\nu^4\rangle^{1/4}$ в эрстедах) линии поглощения F^{19} в CaF_2 для различных направлений магнитного поля H относительно кристаллографических осей**

Направление **H**	Данные 1	Данные 2	Данные 3	Теория
[100]	4,17±0,15	4,19±0,21	4,13±0,11	4,31
[110]	2,65±0,05	2,68±0,08	2,76±0,06	2,73
[111]	1,88±0,03	1,96±0,05		1,88

На фиг. 23 для трёх ориентаций магнитного поля относительно кристаллографических осей приведены экспериментальные данные, дополненные значениями, найденными путём Фурье-преобразования кривых, полученных с помощью метода непрерывного воздействия в работе [3]. Экспериментальные точки, полученные обоими методами, замечательно точно ложатся на одну кривую, что демонстрирует высокое качество



Фиг. 23. Кривые затухания сигнала свободной индукции F^{19} в монокристалле CaF_2. × — наблюдаемые значения амплитуд при затухании; ○ — значения, найденные путём Фурье-преобразования кривых фиг. 22, полученных методом непрерывного воздействия.

эксперимента в обоих случаях (и, возможно, характеризует качество дифференциального анализатора, применённого для нахождения Фурье-преобразования). Однако это обстоятельство не служит проверкой теории дипольного уширения, так как соотношение между $\chi''(\omega)$ и $G_1(t)$ следует из чисто математической теоремы. Вследствие общих свойств Фурье-преобразования оба экспериментальных метода в значительной мере дополняют друг друга. В частности, характер поведения $G_1(t)$ при больших t сильно зависит от конкретного вида функции $\chi''(\omega)$ для малых значений ω, когда все кривые, полученные методами непрерывного воздействия, имеют колоколообразную форму и очень похожи друг на друга. Весьма замечательная и довольно неожиданная особенность кривых затухания в работе [4] состоит в их колебательном характере; последнее свидетельствует (гораздо более ясно, чем любой расчёт моментов) об упомянутом ранее отклонении формы кривой $\chi''(\omega)$ от гауссовой.

Очевидно, что четвёртый или даже шестой порядок полинома, который является разложением $G_1(t)$ с применением (IV.32), недостаточен для описания поведения этой функции в области наблюдения. Расчёт, сделанный в работе [4], основан на предположении, что гамильтониан $\mathscr{H}_1'$ представляет собой сумму двух члено α и β

$$\alpha = -\frac{\gamma^2\hbar}{3}\sum_{j<k} b_{jk}\mathbf{I}^j\cdot\mathbf{I}^k,$$
$$\beta = \gamma^2\hbar\sum_{j<k} b_{jk}I_z^jI_z^k, \tag{IV.45}$$
$$b_{jk} = \frac{3}{2}\left(1-3\cos^2\theta_{jk}\right)\frac{1}{r_{jk}^3},$$

где α и β не коммутируют друг с другом, причём α коммутирует, а β не коммутирует с $\mathscr{M}_x$. Если бы α и β всё-таки коммутировали друг с другом, то $G_1(t)$ можно было бы легко записать в сжатой форме, ибо тогда

$$G_1(t) = \mathrm{Sp}\left\{e^{i\beta t}e^{i\alpha t}\mathscr{M}_x e^{-i\alpha t}e^{-i\beta t}\mathscr{M}_x\right\} = \mathrm{Sp}\left\{e^{i\beta t}\mathscr{M}_x e^{-i\beta t}\mathscr{M}_x\right\}. \tag{IV.46}$$

В этом случае оператор β являлся бы диагональным в m^j-представлении, и вычисление (IV.46) непосредственно приводило бы для спинов $1/2$ к бесконечному произведению

$$G_1(t) = \mathrm{Sp}\left\{\mathscr{M}_x^2\right\}\prod_k{}' \cos\left(\gamma^2\hbar b_{jk}t\right) \tag{IV.47}$$

(штрих означает, что исключается значение $k=j$). Однако α и β не коммутируют и авторы работы [4] переписывают

$$e^{it(\alpha+\beta)}$$

в виде

$$e^{i\beta t}X(t)e^{i\alpha t},$$

где

$$X(t) = e^{-i\beta t}e^{i(\alpha+\beta)t}e^{-i\alpha t};$$

тогда

$$G_1(t) = \mathrm{Sp}\left\{e^{i\beta t}X(t)\mathscr{M}_x X^\dagger(t)e^{-i\beta t}\mathscr{M}_x\right\}$$

(до сих пор мы не делали никаких упрощающих предположений и это выражение является строгим). Затем авторы работы [4] разлагают оператор $X(t)$ в степенной ряд

$$X(t) = 1 + \sum_n \frac{G_n}{n!}t^n, \tag{IV.48}$$

где G_n — операторы.

Для $G_1(t)$ получаем

$$G_1(t) = \sum_n F_n(t)\frac{t^n}{n!}, \tag{IV.49}$$

где

$$F_n(t) = \sum_{p+q=n} \frac{n!}{p!q!}\,\mathrm{Sp}\{e^{i\beta t}C_p\mathscr{M}_x C_q^{\dagger}e^{-i\beta t}\mathscr{M}_x\}.$$

Несмотря на то что расчёт не удаётся провести до порядка, превышающего $n = 4$, теоретические кривые (см. фиг. 23), полученные при использовании

$$G_1^{(4)}(t) = 1 + F_2(t)\frac{t^2}{2!} + F_4(t)\frac{t^4}{4!} \tag{IV.49a}$$

(нечётные члены равны нулю), находятся в прекрасном согласии с экспериментом и имеют колебательный характер. Ясно, что разложение (IV.49), сходится гораздо быстрее, чем обычный степенной ряд

$$G_1(t) = \sum_n M_n\,\frac{t^n}{n!}. \tag{IV.50}$$

Однако необходимо отметить, что разложение в ряд (IV.49), очевидно, не единственно возможное. Не существует математического доказательства того, что ряд (IV.49) должен сходиться быстрее, чем степенной ряд (IV.50). Единственным аргументом в пользу такого вывода служит хорошее согласие с экспериментом, которое видно из фиг. 23. С теоретической точки зрения, можно лишь с определённостью утверждать, что разложение $G_1^{(4)}(t)$ в степенной ряд справедливо до члена с t^4. Тогда можно доказать, что $G_1(t)$ может быть a priori представлено с помощью любой чётной функции $F(t)$ с $F(0) = 1$, $F''(0) = M_2$, $F^{(\mathrm{IV})}(0) = M_4$. Главным критерием для выбора этой функции служат простота и согласие с экспериментальной кривой $G_1(t)$ в широкой области. Экспериментальные кривые очень похожи на аналитическую кривую

$$F(t) = \exp\left(-\frac{a^2t^2}{2}\right)\frac{\sin bt}{bt}, \tag{IV.51}$$

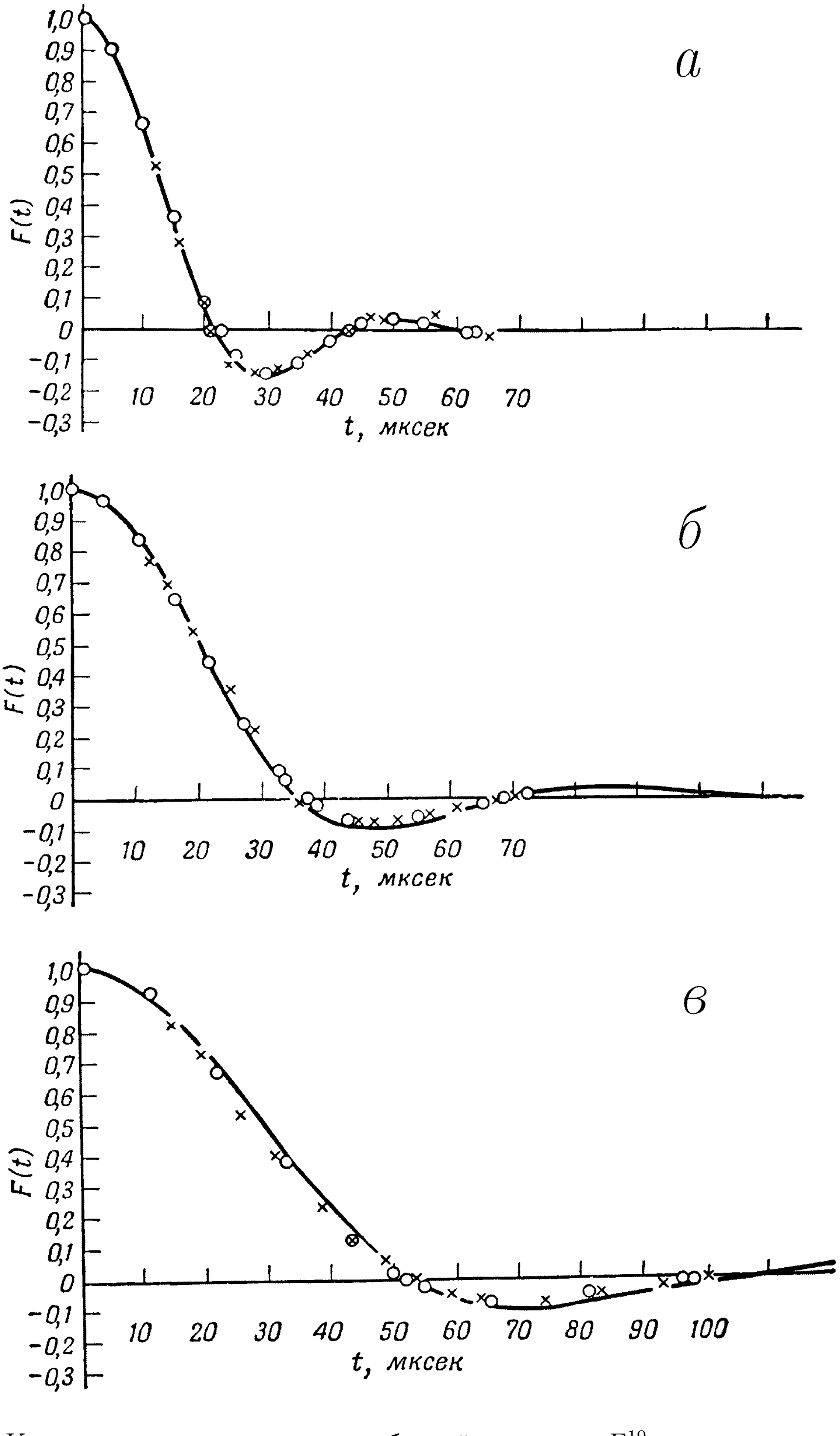
которая разлагается в ряд

$$\begin{aligned} F(t) = 1 - \frac{t^2}{2!}\left(a^2 + \frac{b^2}{3}\right) + \frac{t^4}{4!}\left(3a^4 + 2a^2b^2 + \frac{b^4}{5}\right) - \\ - \frac{t^6}{6!}\left(15a^6 + 15a^4b^2 + 3a^2b^4 + \frac{b^6}{7}\right). \end{aligned} \tag{IV.51a}$$

Используя F в качестве пробного представления $G_1(t)$, выберем a и b так, чтобы удовлетворить $(a^2{+}b^2/3) = M_2$ и $(3a^4{+}2a^2b^2{+}b^4/5) = M_4$, где M_2 и M_4 — теоретические значения, взятые из табл. 1 и 2 и пересчитанные из единиц H_0 в единицы $\omega_0 = \gamma H_0$. Зависимость определённой таким образом функции F от времени изображена на фиг. 24. Она прекрасно согласуется с экспериментом.

В связи с этим сделаем следующие замечания. Для направления [100], для которого вычислен шестой момент, можно сравнить теоретическое отношение $M_6/M_2^3 \approx 5$ с отношением, полученным для функции $F(t)$

$$\frac{15a^6 + 15a^4b^2 + 3a^2b^4 + b^6/7}{\left(a^2 + b^2/3\right)^3}; \tag{IV.52}$$



Фиг. 24. Кривые затухания сигнала свободной индукции F^{19} в монокристалле CaF_2. Экспериментальные точки (крестики и кружки) получены тем же способом, что и на фиг. 23. Сплошными линиями представлены теоретические кривые, полученные по формуле (IV.51), в которой параметры a и b подобраны таким образом, чтобы получить правильные теоретические значения второго и четвёртого моментов.

последнее зависит только от b/a, определяемого из

$$\frac{M_4}{M_2^2} = \frac{3a^4 + 2a^2b^2 + b^4/5}{\left(a^2 + b^2/3\right)^2} = 2{,}07. \qquad \text{(IV.53)}$$

Отношение (IV.52) оказывается равным 5,67 и находится (если учесть, что для гауссовой кривой это отношение равно 15) в прекрасном согласии с теоретическим значением, равным 5. Для дальнейшей проверки пробной функции (IV.51) можно с помощью счётной машины получить из кривых фиг. 22 значения шестого и восьмого моментов и сравнить полученные таким образом экспериментальные отношения моментов с отношениями, вытекающими из (IV.51); в (IV.51) параметры a и b выбираются так, чтобы получить совпадение с теоретическими значениями M_2 и M_4.

Результаты вычисления отношений моментов приведены в табл. 3 вместе со значениями для гауссовой и прямоугольной форм линии (теоретические значения соответствуют (IV.51)).

Таблица 3. **Значения M_6/M_2^3 и M_8/M_2^4, полученные экспериментально и вычисленные теоретически для направлений [100] и [111], а также соответствующие значения для гауссовой и прямоугольной форм резонансных кривых**

	M_6/M_2^3	M_8/M_2^4
Эксперимент [100]	5,49	17,2
Теория [100]	5,67	19,8
Эксперимент [111]	7,40	29,2
Теория [111]	7,37	33,5
Гауссова форма	15	105
Прямоугольная форма	3,9	9,0

Функция формы $f(\omega)$, т. е. Фурье-преобразование от функции $F(t)$ (IV.51), имеет очень простое происхождение. Она образуется путём суперпозиции гауссовых кривых со среднеквадратичной полушириной a и прямоугольной огибающей с шириной $2b$. Ниже даются отношения b/a, определённые из (IV.53) для H_0, параллельного [100], и из M_4/M_2^2, равного 2,22 и 2,30 для двух других ориентаций поля, вместе с отношением $b/\sqrt{M_2}$.

Направление поля	[100]	[110]	[111]
b/a	4,9	3,6	3,2
$b/\sqrt{M_2}$	1,63	1,56	1,52

Таким образом, полуширина прямоугольной огибающей значительно больше полуширины гауссовых кривых, которые она огибает, и на 50% больше теоретической среднеквадратичной ширины $\sqrt{M_2}$. До настоящего времени не существует вполне убедительной физической модели, объясняющей эти очень простые свойства.

В. ДИПОЛЬНОЕ УШИРЕНИЕ, ВЫЗВАННОЕ НЕОДИНАКОВЫМИ СПИНАМИ

Предположим существование двух систем спинов I и S с полным гамильтонианом $\hbar\mathscr{H}$

$$\hbar\mathscr{H} = \hbar\left(\mathscr{H}_0^I + \mathscr{H}_0^S\right) + \hbar\left(\mathscr{H}_1^{II} + \mathscr{H}_1^{SS} + \mathscr{H}_1^{IS}\right), \qquad \text{(IV.54)}$$

где $\hbar\mathscr{H}_0^I = -\hbar\gamma_I H I_z = +\hbar\omega_I I_z$ и $\hbar\mathscr{H}_0^S = -\hbar\gamma_S H S_z = \hbar\omega_S S_z$ — зеемановские гамильтонианы двух спиновых систем, а члены $\hbar\mathscr{H}_1$ — дипольные взаимодействия внутри каждой системы и между системами. Если резонанс системы спинов I наблюдается, когда радиочастота ω имеет значение, близкое к ω_I и, следовательно, далёкое от ω_S, в рассуждения предыдущего раздела нужно внести следующие изменения. При замене гамильтониана возмущения $\hbar\mathscr{H}_1$ его секулярной частью $\hbar\mathscr{H}_1'$ особого внимания заслуживает член $\hbar\mathscr{H}_1^{IS}$, так как для него члены B типа «переворачивающих»

$$-\frac{\gamma_I\gamma_S\hbar^2}{4}\sum_{jk'}\frac{1-3\cos^2\theta_{jk'}}{r_{jk'}^3}\left(I_+^j S_-^{k'} + I_-^j S_+^{k'}\right) \tag{IV.54a}$$

не коммутируют с зеемановским гамильтонианом и должны быть отброшены. Кроме того, оператор намагниченности M_x, входящий в различные формулы предыдущего раздела, описывает наблюдаемую намагниченность $(1/V)\gamma_I\hbar I_x$ только спинов I, а не полную намагниченность. Никаких других изменений не требуется и вычисление второго момента резонансной линии для спинов I непосредственно приводит к выражению $M_2^I = \overline{\Delta\omega_I^2} = \overline{(\Delta\omega_I^2)_{II}} + \overline{(\Delta\omega_I^2)_{IS}}$, в котором первый член совпадает с (IV.38), тогда как второй определяется выражением

$$\overline{(\Delta\omega_I^2)_{IS}} = \frac{1}{3}\gamma_I^2\gamma_S^2 S(S+1)\hbar^2\sum_{k'}\frac{\left(1-3\cos^2\theta_{jk'}\right)^2}{r_{jk'}^6}. \tag{IV.55}$$

Знак $\sum\limits_{k'}$ означает суммирование по всем местоположениям спинов $S^{k'}$, окружающих спин I^j. Относительно (IV.55) должны быть сделаны следующие замечания: во-первых, вклады во второй момент, обусловленные дипольными взаимодействиями II и IS, аддитивны, и, во-вторых, числовой множитель $1/3$ в выражении (IV.55) составляет $4/9$ от коэффициента $3/4$, стоящего в выражении (IV.38) для второго момента линии в случае одинаковых спинов. Это уменьшение, вызванное исключением «переворачивающих» членов (IV.54a) между неодинаковыми спинами, было уже предсказано в разделе А (хотя и не количественно) на основе классических рассуждений. Как и в случае уширения, вызванного взаимодействием только одинаковых спинов, для выяснения вопроса о том, будут ли среднеквадратичная ширина, определяемая вторым моментом, и ширина на половине высоты заметно различаться, нужно вычислить четвёртый момент. Опуская простой, но громоздкий расчёт, приводящий к сложному окончательному выражению, кратко и только качественно рассмотрим вытекающие из него основные физические особенности. Четвёртый момент может быть символически записан в виде

$$M_4 \sim \left(\mathscr{H}_1^{II}\right)^4 + \left(\mathscr{H}_1^{IS}\right)^4 + \left(\mathscr{H}_1^{II}\right)^2\left(\mathscr{H}_1^{IS}\right)^2 + \left(\mathscr{H}_1^{SS}\right)^2\left(\mathscr{H}_1^{IS}\right)^2, \tag{IV.56}$$

где члены, описывающие прямые вклады разных частей $\mathscr{H}_1$ и перекрёстные взаимодействия между ними, соответственно пропорциональны

$$\gamma_I^8, \qquad \gamma_I^4\gamma_S^4, \qquad \gamma_I^6\gamma_S^2, \qquad \gamma_I^2\gamma_S^6.$$

Если $\gamma_S \gg \gamma_I$, то последний член может быть наибольшим в M_4 и $M_4/M_2^2 \sim (\gamma_S\gamma_I)^2$ может оказаться большим числом. Тогда, согласно § 4, мы должны ожидать, что форма линии будет квазилоренцевой, а её ширина на половине высоты значительно меньше среднеквадратичной ширины. Здесь мы впервые встречаемся с явлением, которое будет детально рассмотрено позднее,— сужением за счёт движения. Физическая причина этого сужения в нашем случае состоит в том, что сильное взаимодействие $\mathscr{H}_{SS}$

между спинами S приводит к частым переворачиваниям спинов и, следовательно, к быстрой хаотической модуляции локального поля, в котором находится спин I, уменьшающей вызываемое этим полем уширение резонансной линии спинов I. Сужение за счёт движения будет детально рассмотрено в гл. X.

Хорошими примерами вышеизложенного служат резонанс K^{39} в твёрдом KF и резонанс Ag^{109} в твёрдом AgF [5]. Отношения $\gamma(F^{19})/\gamma(K^{39})$ и $\gamma(F^{19})/\gamma(Ag^{109})$ почти равны и имеют порядок 20. В этом случае основной вклад во второй момент M_2 пропорционален $\gamma_I^2\gamma_S^2$, а вклад в четвёртый момент M_4 пропорционален $\gamma_I^2\gamma_S^6$, где S — спин F^{19}, равный $1/2$, а I — спин либо K^{39} (спин $3/2$), либо Ag^{109} (спин $1/2$).

Оба вклада не зависят от значения I «резонирующего» спина. Так как кристаллы KF и AgF имеют одинаковую структуру, хотя и различные размеры элементарных ячеек, отношения M_4/M_2^2, пропорциональные $(\gamma_S/\gamma_I)^2$ (не зависящие от величины S «нерезонирующего» спина), имеют почти одинаковую величину, и, согласно вычислению, равны 57. Это большое число, и пробное представление резонансной кривой в виде усечённой лоренцевой кривой приводит, согласно соотношению (IV.25б), к тому, что полуширина на половине высоты δ меньше среднеквадратичной полуширины $\Delta = \sqrt{M}$ на множитель

$$\frac{\delta}{\Delta} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{M_2^2}{M_4}} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}\sqrt{57}} = 0{,}12.$$

Таким образом, в рассматриваемом случае происходит значительное сужение линии. Вычисленные значения среднеквадратичной полуширины равны

$$Ag^{109} \qquad \Delta = 1{,}95 \text{ \textit{эрстед}},$$
$$K^{39} \qquad \Delta = 1{,}6 \text{ \textit{эрстед}},$$

откуда для ожидаемых значений полуширины на половине высоты находим

$$Ag^{109} \qquad \delta = 1{,}95 \cdot 0{,}12 = 0{,}235 \text{ \textit{эрстед}},$$
$$K^{39} \qquad \delta = 1{,}6 \cdot 0{,}12 = 0{,}192 \text{ \textit{эрстед}};$$

в то время как наблюдаемые значения равны

$$Ag^{109} \qquad \delta = 0{,}3 \pm 0{,}15 \text{ \textit{эрстед}},$$
$$K^{39} \qquad \delta = 0{,}5 \pm 0{,}05 \text{ \textit{эрстед}}.$$

Большая неточность в $\delta(Ag^{109})$ вызвана очень плохим отношением сигнал–шум. Из-за малости сигнала резонанса приходилось наблюдать сигнал поглощения при большой амплитуде модуляции и значительной амплитуде радиочастотного поля. Истинная ширина ненасыщенной линии, вероятно, раза в 2 меньше, чем наблюдавшееся значение, причём точную величину ложного уширения трудно оценить. При этих условиях совпадение с теорией можно считать удовлетворительным. Отметим, что если не происходит сужения и истинная ширина сравнима со среднеквадратичной, то сигнал вообще невозможно обнаружить (по крайней мере для Ag^{109}).

Г. ДИПОЛЬНОЕ УШИРЕНИЕ В МАГНИТНО-РАЗВЕДЁННЫХ ВЕЩЕСТВАХ

§ 9. МЕТОД МОМЕНТОВ

Ширина на половине высоты может быть значительно меньше среднеквадратичной также и в магнитно-разведённых веществах, в которых магнитные моменты распределены хаотически. Физическое объяснение этой особенности заключается в том,

что в магнитно-разведённом веществе большинство ядер «чувствуют» очень слабое локальное поле и поэтому наблюдается узкая линия с малой шириной на половине высоты; в то же время в значение вычисленного второго момента заметный вклад дают некоторые группы из двух или более ядер, ларморовские частоты которых настолько отличаются от центральной частоты γH_0, что их вклады в интенсивность линии попадают слишком далеко на крылья и не наблюдаются. В работе [6] был использован обычный метод определения отношения M_4/M_2^2 для случая правильной кубической кристаллической решётки, когда только часть f узлов кристалла занята ядерными спинами.

В формулах (IV.38) и (IV.40) для M_2 и M_4 суммирование должно производиться только по занятым узлам кристаллической решётки. Однако удобнее производить суммирование по всем узлам решётки. Ограниченная сумма $\tilde{\sum\limits_k} b_{jk}^2$, входящая в выражения для второго момента, взятая только по занятым узлам, равна сумме $f\sum\limits_k b_{jk}^2$, взятой по всем узлам решётки. Если бы с увеличением разведения форма линии не менялась, то ширина на половине высоты была бы пропорциональна среднеквадратичной ширине и, следовательно, пропорциональна $\sqrt{f}$.

С другой стороны, для четвёртого момента (IV.40) ограниченные двойные суммы равны соответствующим суммам по всем узлам, умноженным на f^2, тогда как одинарная ограниченная сумма $\tilde{\sum\limits_k} b_{jk}^4$ равна соответствующей полной сумме, умноженной на f. Для простой кубической решётки и поля, направленного вдоль [100], формула, определяющая четвёртый момент, принимает вид

$$\overline{\Delta\omega}^4 = 3\left(\overline{\Delta\omega^2}\right)^2\left[0{,}63 + \frac{1}{f}\left(0{,}098 - \frac{0{,}021}{I(I+1)}\right)\right]. \tag{IV.57}$$

(В [6] приводится слегка отличная величина: 0,74 вместо 0,63 для первого слагаемого в фигурных скобках, что несущественно для данного обсуждения).

При $f > 0{,}1$ выражение в фигурных скобках имеет величину порядка единицы, и соответственно среднеквадратичная ширина Δ и ширина на половине высоты δ должны быть величинами одного и того же порядка. Учтём также, что при $f < 0{,}01$ $M_4/M_2^2 \gg 3$ и может применяться модель усечённой лоренцевой кривой, которая приводит к $\delta \ll \Delta$. При $f \ll 0{,}01$ и $I = 1/2$, согласно (IV.25б) и (IV.39б), найдём

$$\delta = \frac{\pi\Delta}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{M_2^2}{M_4}} = 5{,}3 f\gamma\,\frac{\gamma\hbar}{d^3}. \tag{IV.57а}$$

При очень больших степенях разведения ширина линии пропорциональна концентрации f, а не $\sqrt{f}$.

§ 10. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Принимая во внимание производительность модели, основанной на использовании усечённой лоренцевой кривой, желательно проверить результаты предыдущего параграфа, исходя из совершенно отличной модели, основанной на более строгой (по-видимому) статистической теории [7]. В этой теории (для простоты предположим, что спины равны $1/2$) резонансная частота данного спина, или точнее её отклонение от средней ларморовской частоты $\omega_0 = \gamma H_0$, будет функцией положений $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N$ и ориентаций $\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N$ всех других спинов, где $\varepsilon_i = \pm 1$. Для простоты предположим

также, что функция $\omega(\mathbf{r}_1, \varepsilon_1, \mathbf{r}_2, \varepsilon_2, \ldots, \mathbf{r}_N, \varepsilon_N)$ представляет собой сумму $\omega(\mathbf{r}_1, \varepsilon_1) + \omega(\mathbf{r}_2, \varepsilon_2) + \ldots + \omega(\mathbf{r}_N, \varepsilon_N)$, слагаемые которой описывают влияние различных соседних спинов на рассматриваемый спин. Это эквивалентно предположению о том, что ориентация возмущающего спина A не зависит от ориентации другого возмущающего спина B; последнее является разумным допущением для очень разведённых веществ, для которых влияние на рассматриваемый спин более чем одного соседнего спина кажется неправдоподобным. Выражение для «усечённого» взаимодействия между двумя спинами в этом случае запишется в виде

$$\frac{3}{2}\,\frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}\big(1 - 3\cos^2\theta\big)s_z s_z'. \tag{IV.58}$$

Мы пренебрегли скалярным членом $-{}^1\!/_2(\gamma^2\hbar^2/r^3)(1-3\cos^2\theta)(\mathbf{s}\cdot\mathbf{s}')$, что допустимо, если взаимодействуют только два спина; последнее справедливо при больших степенях разведения. Если ориентация рассматриваемого спина $\varepsilon = \pm 1$, то

$$\omega(\mathbf{r}_i, \varepsilon_i) = \varepsilon_i\,\frac{3}{4}\,\frac{\gamma^2\hbar}{r_i^3}\big(1 - 3\cos^2\theta_i\big).$$

Для исключения переменных ε допустим, что переменные r_i могут принимать как положительные, так и отрицательные значения, и соответственно удвоим объём, в котором положение каждого спина можно выбирать случайным образом. Тогда $\omega(\mathbf{r}, \varepsilon)$ становится равной просто $\omega(\mathbf{r})$. Интенсивность поглощения $I(\omega)\,d\omega$ будет пропорциональна объёму $3N$-мерного фазового пространства при выполнении следующего условия:

$$\omega \leqslant \omega(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \omega(\mathbf{r}_1) + \omega(\mathbf{r}_2) + \ldots + \omega(\mathbf{r}_N) \leqslant \omega + d\omega, \tag{IV.58a}$$

$$I(\omega)\,d\omega = \frac{1}{\mathscr{V}} \int\limits_{\mathscr{E}(\omega,\, d\omega)} d\tau_1 \ldots d\tau_N, \tag{IV.59}$$

где $\mathscr{V} = (2V)^N$ — полный объём фазового пространства, V — объём образца и $\mathscr{E}(\omega, d\omega)$ — область фазового пространства, где удовлетворяется (IV.58a). Выражение (IV.59) может быть переписано в виде интеграла по всему фазовому пространству

$$I(\omega)\,d\omega = \frac{d\omega}{\mathscr{V}} \int\limits_{\mathscr{V}} \delta\big(\omega - \omega(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)\big)\,d\tau_1\,d\tau_2 \ldots d\tau_N,$$

или, учитывая соотношение $\delta(x) = (1/2\pi)\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{itx}\,dt$, в виде

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}\,dt\left[\frac{1}{2V}\int\limits_{2V} e^{-itB}\,d\tau\right]^N,$$

где

$$B = \frac{3}{4}\,\frac{\gamma^2\hbar}{r^3}\big(1 - 3\cos^2\theta\big)$$

и

$$\int\limits_{2V} e^{-itB}\,d\tau = 2\pi\int\limits_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-itB} r^2\,dr.$$

Если N и V стремятся к бесконечности при сохранении конечной плотности $n = N/V$, то интеграл $(1/2V)\int\limits_{2V} e^{-itB}\,d\tau$, являющийся отношением двух бесконечных величин, может быть переписан в виде

$$\frac{1}{2V}\int\limits_{2V} e^{-itB}\,d\tau = 1 - \frac{1}{2V}\int\limits_{2V}\big(1 - e^{-itB}\big)d\tau = 1 - \frac{n}{2N}\int\limits_{2V}\big(1 - e^{-itB}\big)d\tau.$$

Вскоре мы убедимся, что

$$V' = \lim_{V\to\infty}\int\limits_{2V}\big(1 - e^{-itB}\big)d\tau = \lambda|t|. \tag{IV.60}$$

Поэтому

$$I(\omega) = \lim_{V\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}\,dt\left[1 - \frac{n\lambda|t|}{2N}\right]^N = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}e^{-\frac{1}{2}n\lambda|t|}\,dt. \tag{IV.61}$$

Из выражения (IV.61) ясно, что кривая поглощения имеет лоренцеву форму с шириной $^1/_2\,n\lambda$. Чтобы вычислить величину λ, мы должны определить величину V' по формуле (IV.60)

$$V' = 2\pi\int\limits_0^{\pi} d\theta\,\sin\theta\int\limits_{-\infty}^{+\infty} dr\,r^2\left[1 - \exp\left\{-it\,\frac{3}{4}\,\frac{\gamma^2\hbar}{r^3}\big(3\cos^2\theta - 1\big)\right\}\right]. \tag{IV.61a}$$

Полагая $^3/_4\,t\gamma^2\hbar(3\cos^2\theta - 1) = b$ и $x = 1/r^3$, запишем интеграл по r в виде

$$I_1 = \frac{1}{3}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{1 - e^{-ibx}}{x^2}\,dx = \frac{\pi|b|}{3} = \frac{1}{4}\pi\gamma^2\hbar|t|\big|3\cos^2\theta - 1\big|.$$

Тогда

$$V' = \frac{1}{2}\pi^2\gamma^2\hbar|t|\int\limits_0^{\pi}\big|3\cos^2\theta - 1\big|\sin\theta\,d\theta = \frac{1}{2}\pi^2\gamma^2\hbar|t|\frac{8}{3\sqrt{3}} = \lambda|t| \tag{IV.62}$$

и ширина $\delta = {}^1/_2\,n\lambda$ оказывается равной

$$\delta = \frac{2\pi^2}{3\sqrt{3}}\,\gamma^2\hbar n \approx 3{,}8\gamma^2\hbar n. \tag{IV.63}$$

Формулу (IV.63) следует сравнить с формулой (IV.57a), полученной методом моментов для направления [100] простой кубической решётки. Так как в этом случае плотность равна $n = f/d^3$, согласие между двумя результатами является вполне хорошим.

Статистическая теория приводит к кривой поглощения, имеющей лоренцеву форму во всём диапазоне частот без исключения. Такой вывод следует из того, что при интегрировании по всем значениям предполагалось, что расстояние между спинами может быть сколь угодно малым. Однако физически очевидно, что существует минимальное расстояние между спинами, приводящее соответственно к обрезанию интенсивности на очень больших частотах.

Д. ИЗМЕНЕНИЯ ДИПОЛЬНОЙ ШИРИНЫ, ВЫЗВАННЫЕ НАЛИЧИЕМ КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Если ядро обладает квадрупольным моментом, а его окружение имеет симметрию ниже кубической, то энергетический спектр отличается от простого зеемановского. В этом случае можно наблюдать несколько резонансных частот. Дипольное уширение резонансной линии, соответствующей каждой из этих частот, можно исследовать методами, описанными в предыдущих параграфах, и, в частности, можно вычислить моменты резонансных линий. Вычисления, проведённые для чисто зеемановского случая, должны быть исправлены в двух отношениях.

Во-первых, необходимо учесть соответствующие изменения в «укороченной» части дипольного гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_1'$, коммутирующей с основным гамильтонианом $\hbar\mathscr{H}_0$. Эти изменения обусловлены изменениями в $\hbar\mathscr{H}_0$ благодаря наличию квадрупольного взаимодействия.

Во-вторых, оператор I_x, характеризующий взаимодействие системы спинов с радиочастотным полем, должен быть сокращён путем отбрасывания всех его матричных элементов, кроме тех, которые описывают наблюдаемый переход. Такой приём уже был использован в разделе В, где рассматривалось уширение, обусловленное неодинаковыми спинами, и где учитывался не полный магнитный момент, а магнитный момент только «резонирующих» ядер $\gamma\hbar I_x$.

Только часть практически встречающихся случаев получила теоретическое истолкование. Ниже приведены результаты вычислений вторых моментов для некоторых случаев.

1) Рассмотрим переход $1/2 \to -1/2$ для ядер с полуцелым спином, когда квадрупольное взаимодействие мало по сравнению с зеемановской энергией [8]. Причина выбора этого перехода из всех в принципе наблюдаемых $2I$ переходов заключается в том, что на значение его частоты в первом приближении не влияет квадрупольное взаимодействие, а следовательно, и его локальные изменения, вызванные несовершенствами кристалла. Поэтому главной причиной уширения для такого перехода, по-видимому, должно быть дипольное взаимодействие. В частности, в несовершенных кубических кристаллах местные дефекты могут так уширить все другие линии, кроме соответствующей переходу $1/2 \to -1/2$ (см. гл. VII), что сделают их наблюдение невозможным.

а) Взаимодействие одинаковых спинов. Под одинаковыми спинами мы понимаем такие спины, которые не только имеют одинаковые гиромагнитные отношения γ, но также и расположены в кристаллических узлах, где градиент поля имеет одинаковую величину и направление. Поскольку дипольное взаимодействие представляет собой взаимодействие двух тел, то для вычисления второго момента по формуле (IV.34) достаточно рассмотреть два таких спина, описывая их невозмущённым гамильтонианом

$$\hbar\mathscr{H}_0 = -\gamma\hbar H_0(I_z + I_z') + \delta\left(I_z^2 + {I_z'}^2\right)$$

и возмущением

$$\hbar\mathscr{H}_1 = \frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}\left((\mathbf{I}\cdot\mathbf{I}') - 3\,\frac{(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{I}'\cdot\mathbf{r})}{r^2}\right),$$

учитывающим дипольное взаимодействие. Единственными матричными элементами $\hbar\mathscr{H}_1$, которые должны быть оставлены в «укороченном» гамильтониане $\hbar\mathscr{H}_1'$, являются все диагональные элементы $\langle m,\, m'|\hbar\mathscr{H}_1|m,\, m'\rangle$ (члены A в (IV.18)) и недиагональные элементы $\langle m,\, m \mp 1|\hbar\mathscr{H}_1|m \pm 1,\, m\rangle$. Отметим, что это не все неравные нулю

матричные элементы членов B в (IV.18), которые определяются более общим выражением $\langle m,\, m'|\hbar\mathscr{H}_1|m \pm 1,\, m' \mp 1\rangle$. Единственные матричные элементы I_x, которые должны быть оставлены, имеют вид $\langle \pm 1/2|I_x| \mp 1/2\rangle$. С учётом этих изменений вычисление второго момента непосредственно приводит к выражению

$$\overline{\Delta\omega^2} = F_L(I)\gamma^4\hbar^2 \sum_k b_{jk}^2, \tag{IV.64}$$

где коэффициент $F_L(I)$, равный $I(I+1)/3$ для чисто зеемановского случая, заменяется другим, равным

$$F_L = \frac{4}{27}\, I(I+1) + \frac{2I^2(I+1)^2 + 3I(I+1) + \dfrac{13}{8}}{18(2I+1)}. \tag{IV.64a}$$

б) Уширение, обусловленное неодинаковыми спинами. Совершенно ясно, что в этом случае должна учитываться только диагональная часть A дипольного взаимодействия и только матричный элемент $\langle \pm 1/2|I_x| \mp 1/2\rangle$ для спина «резонирующего» ядра. Второй момент оказывается таким же, что и вычисленный по формуле (IV.55) для уширения, обусловленного неодинаковыми спинами в чисто зеемановском случае. «Укорачивание» оператора I_x не приводит к изменению выражения (IV.34).

в) Уширение, обусловленное квазиодинаковыми спинами. Квазиодинаковыми мы называем спины, обладающие одинаковыми гиромагнитными отношениями и, следовательно, равными резонансными частотами для перехода $1/2 \to -1/2$, но расположенные в различных узлах решётки и поэтому характеризующиеся разными квадрупольными взаимодействиями. В этом случае

$$\hbar\mathscr{H}_0 = -\gamma\hbar H_0(I_z - I'_z) + \delta I_z^2 + \delta' {I'_z}^2.$$

«Укороченный» оператор I_x имеет то же значение, что и в *а)*. В «укороченном» гамильтониане $\hbar\mathscr{H}_1'$ должны быть оставлены все диагональные матричные элементы $\hbar\mathscr{H}_1$, а из недиагональных элементов только следующие:

$$\left\langle \pm\frac{1}{2},\, \mp\frac{1}{2} \right| \hbar\mathscr{H}_1 \left| \mp\frac{1}{2},\, \pm\frac{1}{2} \right\rangle.$$

В этом случае второй момент оказывается равным

$$\overline{\Delta\omega^2} = F_{SL}(I)\gamma^4\hbar^2 \sum_k b_{jk}^2,$$

где

$$F_{SL}(I) = \frac{1}{9}\left[\frac{4}{3}\, I(I+1) + \frac{1}{2}(2I+1) + \frac{1}{32}(2I+1)^3\right]. \tag{IV.65}$$

Отношения

$$r_L = \frac{F_L(I)}{1/3\, I(I+1)} \quad \text{и} \quad r_{SL} = \frac{F_S L(I)}{1/3\, I(I+1)}$$

вторых моментов в случаях *а)* и *в)* ко вторым моментам, полученным при наличии квадрупольного взаимодействия, имеют значения

I	3/2	5/3	7/2
r_L	9/10	107/105	881/756
r_{SL}	4/5	257/315	164/189

При вычислении второго момента центральной линии $1/2 \to -1/2$ в несовершенном кубическом кристалле с размытыми из-за дефектов побочными линиями не совсем ясно, должна ли использоваться функция $F_L(I)$ или $F_{SL}(I)$. Это связано с тем, что хотя в принципе ядра «чувствуют» разные градиенты поля (которые являются причиной исчезновения побочных линий), однако упомянутые градиенты менее всего различаются для ближайших соседних ядер, дающих наибольший вклад в дипольное уширение. Компромиссное решение заключается во введении сферы с радиусом когерентности r_c, внутри которой соседние ядра считаются одинаковыми, а вне её — квазиодинаковыми. Тогда второй момент записывается в виде

$$\overline{\Delta\omega^2} = \gamma^4\hbar^2\left(F_L\sum_{r_{jk}<r_c} b_{jk}^2 + F_{SL}\sum_{r_{jk}>r_c} b_{jk}^2\right).$$

2) Второй момент был также вычислен для линий, соответствующих переходам $1 \to 0$ и $0 \to -1$ в случае $I = 1$; частоты этих переходов несколько отличаются за счёт малого квадрупольного взаимодействия, а ширина линий определяется взаимодействием с одинаковыми соседними спинами. Расчёт, аналогичный проведённому в 1), приводит к выражению

$$\overline{\Delta\omega^2} = \frac{5}{9}\gamma^4\hbar^2\sum_k b_{jk}^2 \tag{IV.66}$$

(вместо $I(I+1)/3 = 2/3$ для простого зеемановского случая).

3) Случай чисто квадрупольного резонанса рассматривался в работе [9]. Расчёт проводился способом, аналогичным описанному выше. Единственная особенность, которую здесь стоит отметить, заключается в том, что «укороченный» гамильтониан $\hbar\mathscr{H}_1'$ может содержать несколько членов типа E и F (см. (IV.18)), ибо в случае двух одинаковых спинов такие пары состояний, как, например (1, 0) и (0, −1) (матричные элементы операторов E F для переходов между ними отличны от нуля), обладают одинаковой энергией без учёта возмущений. В результате в формуле для второго момента появляются члены с иной угловой зависимостью, чем $b_{jk}^2 = [3/2(1 - 3\cos^2\theta_{jk})]^2$. Для значений спинов 1 и $3/2$ в предположении, что уширение обусловлено одинаковыми соседними спинами и имеет место аксиальная симметрия градиента электрического поля, были получены следующие выражения:

$I = 1$;

$$\overline{\Delta\omega^2} = \frac{1}{4}\gamma^4\hbar^2\sum_k\frac{1}{r_{jk}^6}\Big[5\big(1-3\gamma_{jk}^2\big)^2 + 9\big(1-\gamma_{jk}^2\big)^2 - 2\big(1-3\gamma_{jk}^2\big)\big(\alpha_{jk}^2-\beta_{jk}^2\big)\Big], \tag{IV.67}$$

где α_{jk}, β_{jk}, γ_{jk} — направляющие косинусы $\mathbf{r}_{jk}$ относительно систему координат, в которой осью симметрии является ось z, а внешнее радиочастотное поле направлено по оси x.

$I = 3/2$;

$$\overline{\Delta\omega^2} = \frac{1}{96}\gamma^4\hbar^2\sum_k\frac{1}{r_{jk}^6}\Big[207\big(1-3\gamma_{jk}^2\big)^2 + 1512\gamma_{jk}^2\big(1-\gamma_{jk}^2\big) + 459\big(1-\gamma_{jk}^2\big)^2 + 108\big(1-3\gamma_{jk}^2\big)\big(\alpha_{jk}^2-\beta_{jk}^2\big)\Big]. \tag{IV.68}$$

Если теперь предположить, что ядра находятся в узлах кубической решётки (хотя окружение каждого ядра, конечно, не обладает кубической симметрией) с направле-

нием градиента, параллельным одной из кубических осей, то

$$I = 1; \qquad \overline{\Delta\omega^2} = 28{,}4\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{d^6},$$
$$I = {}^3/_2; \qquad \overline{\Delta\omega^2} = 60\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{d^6}.$$

При сравнении с чисто зеемановским случаем, когда поле направлено вдоль одной из кубических осей, из формулы (IV.39б) вытекают выражения

$$I = 1; \qquad \overline{\Delta\omega^2} = 20\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{d^6},$$
$$I = {}^3/_2; \qquad \overline{\Delta\omega^2} = 37{,}5\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{d^6}.$$

Такой же расчёт может быть выполнен в случае, когда уширение обусловлено неодинаковыми соседними спинами S.

Исследовались следующие случаи:

	Резонирующий спин I	*Нерезонирующий спин S*
A_1	1	Произвольный, квадрупольное расщепление не учитывалось
A_2	1	Полуцелый, с учётом квадрупольного расщепления
A_3	1	Целый, с учётом квадрупольного расщепления
B_1	$^3/_2$	Произвольный, квадрупольное расщепление не учитывалось
B_2	$^3/_2$	Полуцелый, с учётом квадрупольного расщепления
B_2	$^3/_2$	Целый, с учётом квадрупольного расщепления

Все полученные результаты могут быть объединены следующей формулой:

$$\overline{\Delta\omega^2} = \frac{1}{3}\,\gamma^2\gamma'^2\hbar^2 S(S+1)\sum_{k'}\frac{1}{r_{jk}^6}\Big(\big[1+F(I)G(S)\big]\big(1-3\gamma_{jk'}^2\big)^2 +$$
$$+9\big[G(S)+2F(I)\big]\gamma_{jk'}^2\big(1-\gamma_{jk'}^2\big)+9F(I)G(S)\big(1-\gamma_{jk'}^2\big)^2\Big),$$

где $F(I)$ и $G(S)$ определяются следующими равенствами:

$$F(1) = \frac{3}{2}, \qquad F\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2};$$

$$G(S) = \begin{cases} 1 & \text{для случаев } A_1 \text{ и } B_1, \\ \dfrac{3}{8}\,\dfrac{2S+1}{S(S+1)} & \text{для случаев } A_2 \text{ и } B_2, \\ 0 & \text{для случаев } A_3 \text{ и } B_3. \end{cases}$$

ГЛАВА V

СПИНОВАЯ ТЕМПЕРАТУРА

§ 1. НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИЕ СПИНЫ

Для наглядного описания эффекта насыщения часто попользуется понятие спиновой температуры, отличной от температуры решётки. Можно провести аналогию между находящейся в сильном магнитном поле и связанной с решёткой системой ядерных спинов, подверженной действию радиочастотного поля, которое индуцирует переходы между зеемановскими уровнями, и находящимся в термостате проводником, по которому протекает электрический ток. Установление равновесной температуры в проводнике, большей температуры термостата, определяется балансом двух противоположных процессов: выделением тепла при прохождении электрического тока через проводник и теплопередачей от проводника к термостату. Аналогично тепло, рассеянное в системе спинов (проводник) радиочастотным полем (электрический ток), передаётся решётке (термостат) через механизм спин-решёточной релаксации. Из этой аналогии естественным образом вытекает понятие спиновой температуры, более высокой, чем температура решётки.

Для количественного анализа рассмотрим сначала систему невзаимодействующих спинов $I = 1/2$. Обозначим относительные населённости двух зеемановских уровней через p_+ и p_-, причём $p_+ + p_- = 1$. Поскольку до наложения радиочастотного поля спины находились в тепловом равновесии с решёткой, равновесное отношение p_+/p_- равно $\exp(+\gamma\hbar H/kT)$. Если предположить, что температура достаточно велика, то

$$p_+ - p_- = \frac{\gamma\hbar H}{2kT}.$$

Поскольку вероятность перехода, индуцированного радиочастотным полем, равна вероятности обратного перехода, радиочастотное поле стремится уменьшить разность населённостей, существующую при тепловом равновесии. Если p_+ и p_- — новые равновесные значения населённостей, установившиеся в результате конкурирующих процессов: радиочастотного поглощения и спин-решёточной релаксации, то «спиновая температура» T_S (более высокая, чем температура решётки) определяется соотношением

$$\frac{p_+}{p_-} = \exp\left(+\frac{\gamma\hbar H}{kT_S}\right). \tag{V.1}$$

В частности, бесконечно высокая спиновая температура T_S описывает состояние, в котором населённости p_+ и p_- равны.

Определение спиновой температуры для случая $I > 1/2$ не является столь же очевидным, поскольку, с одной стороны, существование температуры подразумевает одинаковые отношения населённостей двух любых соседних зеемановских уровней, а с другой,— не ясно, возможно ли такое состояние в присутствии радиочастотного поля. Легко показать, что когда температура решётки высока, это действительно возможно, если вероятность перехода между двумя уровнями $|m\rangle$ и $|m-1\rangle$, вызванного механизмом релаксации, зависит от m точно так же, как вероятность перехода, вызванного радиочастотным полем, т. е. пропорциональна величине $|\langle m|I_x|m-1\rangle|^2 \propto (I+m)(I-m+1)$ (магнитная релаксация). Для ряда других случаев также можно расширить

определение спиновой температуры, введённой для спина 1/2,

$$\frac{p_m}{p_{m-1}} = \exp\left(\frac{\gamma\hbar H}{kT_s}\right). \tag{V.2}$$

Более серьёзная помеха для определения спиновой температуры в присутствии радиочастотного поля состоит в наличии поперечной ядерной намагниченности; существование последней вытекает, например, из уравнений Блоха и несовместимо с описанием статистического поведения системы спинов при помощи представления о населённостях её энергетических уровней и тем более температуры. Когда допускается возможность использования радиочастотного поля для «приведения» системы спинов в данное состояние, благоразумней воздержаться от описания её поведения при помощи «температуры», после того как радиочастотное поле включено (см., однако, гл. XII). Сразу после выключения радиочастотного поля ядерная намагниченность всё ещё имеет поперечную компоненту и, следовательно, как показано в гл. II, матрица плотности спиновой системы имеет отличные от нуля недиагональные элементы. Пока существуют эти недиагональные элементы, невозможно строгое описание состояния системы спинов при помощи «температуры» и только через время порядка времени затухания этих недиагональных элементов (T_2) можно пытаться использовать понятие спиновой температуры. Интересным исключением является случай, когда система спинов подвергается действию 180°-импульса или быстрому прохождению, к концу которого нет поперечной компоненты намагниченности, а продольная намагниченность антипараллельна приложенному полю. Этот случай соответствует состоянию, когда верхний энергетический уровень населён больше, чем нижний, и, согласно определению (V.2), должен быть описан при помощи отрицательной спиновой температуры. Следует подчеркнуть, что отрицательной температуре соответствует не более «холодное», а более «горячее» состояние, поскольку для того чтобы привести систему спинов с бесконечной температурой в состояние с отрицательной температурой, нужно сообщить ей дополнительную энергию.

Поскольку T_1 определяется как время, необходимое для того, чтобы система спинов пришла в равновесие с решёткой, ясно, что понятие спиновой температуры, отличной от температуры решётки, применимо, если $T_2 \ll T_1$. Это в свою очередь заставляет нас учитывать взаимодействие между ядерными спинами, которое для твёрдых тел является сильным. Прежде чем это сделать, рассмотрим систему спинов, к которой можно применить понятие спиновой температуры, согласно (V.2), положительной или отрицательной, в зависимости от способа, которым система приведена в данное состояние. Предположим, что внешнее магнитное поле изменяется от некоторого начального значения H_0 до другого значения H_1. Будем считать, что это изменение является достаточно медленным, чтобы квантовомеханические условия медленного прохождения выполнялись, и населённости p_m разных уровней $I_z = m$ не изменялись, но в то же время достаточно быстрым, чтобы его общая длительность τ была бы меньше T_1, что позволяет пренебречь связью системы спинов с решёткой. Вследствие эквидистантности зеемановских уровней можно определить спиновую температуру $T_S(H)$, пропорциональную внешнему полю, формулой (V.2) и написать для намагниченности спинов формулу Кюри $M_Z = CH/T_S$, из которой следует, что намагниченность $M_Z = N\gamma\hbar \sum_m p_m m$ является адиабатическим инвариантом, поскольку T_S пропорциональна полю.

Здесь можно указать па довольно очевидную, но часто встречающуюся ошибку, связанную с тем, что слово «адиабатический» применяется в двух разных смыслах. Во-первых, в квантовомеханическом смысле, или, как иногда говорят, в смысле Эрен-

феста, слово адиабатический относится к изменению статистического ансамбля, в случае, когда один из внешних параметров изменяется таким образом, что переходы не индуцируются и, следовательно, населённости различных уровней остаются неизменными. Во-вторых, в термодинамическом смысле слово адиабатический относится к обратимому изменению системы в термодинамическом равновесии, когда к системе тепло не подводится и не выделяется из неё. Очевидно, что, за исключением специальных случаев (например, случай эквидистантных уровней), если в момент $t = 0$ существует тепловое равновесие, т. е. больцмановское распределение населённостей, оно *не* будет оставаться больцмановским при адиабатических переходах в смысле Эренфеста, когда изменяются уровни энергии, но не населённости. Таким образом, эти два определения, вообще говоря, несовместимы. В дальнейшем мы будем понимать слово «адиабатический» в смысле Эренфеста, называя другие типы переходов изэнтропическими.

Хотя в пределах указанных ограничений может быть сделано однозначное определение понятия спиновой температуры, однако общая польза от введения этого определения и, в частности отрицательной температуры, просто как обозначения большей населённости верхнего энергетического состояния системы над населённостью нижнего состояния, не кажется очень значительной. Глубокое физическое значение понятия спиновой температуры проявится позже, когда будут учтены взаимодействия между ядерными спинами. Однако даже для системы невзаимодействующих спинов понятие отрицательной температуры может представлять интерес, как это видно из следующего примера (отвечающего случаю электронного резонанса).

Рассмотрим процесс спин-решёточной релаксации, который описывается обычным уравнением

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}.$$

Если в начальном состоянии $M_z = -M_0$, то время, необходимое для того, чтобы M_z достигло нулевого значения прежде чем оно достигнет равновесной величины $+M_0$, равно $T_1 \ln 2$, т. е. того же порядка, что и время, необходимое для достижения M_z величины $M_0(e-1)/e \approx {}^2\!/\!_3\, M_0$, если в начальный момент $M_z = 0$. Однако при очень низких температурах, когда система электронных спинов имеет значительно большую теплоёмкость, чем решётка, оказалось, что восстановление намагниченности до её равновесной величины после полного насыщения является процессом значительно более медленным, чем исчезновение отрицательной намагниченности после 180°-импульса. Эта асимметрия становится легко объяснимой, если воспользоваться понятием спиновой температуры.

После насыщения температура спинов бесконечна и, поскольку теплоёмкость решётки очень мала, её температура становится практически также бесконечной, и решётка не способна охладить систему спинов путём отбора от неё энергии. С другой стороны, после обращения намагниченности система спинов при отрицательной температуре «горячее» решётки и от неё энергия может переходить к решётке, вызывая исчезновение намагниченности, даже если решётка находится практически при бесконечной температуре. Хотя это рассуждение может быть проведено и без использования понятия спиновой температуры только путём рассмотрения населённостей, понятие отрицательной температуры делает это рассуждение более наглядным.

§ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИЕ СПИНЫ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

Из существования сильной связи между ядерными спинами в твёрдом теле следует, что составляющие $I_z^j = m_j$ отдельных спинов не являются хорошими квантовыми числами. Как было упомянуто выше, строгое рассмотрение этой проблемы требует применения коллективного метода Гиббса, в котором весь образец рассматривается как единая система спинов (этот метод ранее использовался в расчёте моментов резонансной кривой).

Однако несколько теряя в строгости изложения (по крайней мере для полей, значительно больших локального поля), всё ещё можно использовать более простую максвелл-больцмановскую картину индивидуальных спинов с хорошо выраженными уровнями энергии, дипольное взаимодействие между которыми индуцирует переходы с определенной скоростью W. Как показано в гл. IV, дипольное взаимодействие между двумя спинами может в принципе индуцировать несколько типов переходов: опрокидывание только одного спина, опрокидывание двух спинов в одном и том же направлении, противоположные опрокидывания двух спинов. Последний переход может иметь место с отличной от нуля вероятностью лишь в жёсткой решётке и при том, если внешнее поле значительно больше локального поля, поскольку только в этом случае сохраняется общая зеемановская энергия.

Приближённую оценку вероятностей таких переходов можно сделать следующим образом. Рассмотрим два идентичных спина (равных для протонов $1/2$) в сильном магнитном поле; в нулевой момент времени спины имеют + и − состояния соответственно, и мы попытаемся найти вероятность W того, что в единицу времени эти спины обменяются своими ориентациями, переходя благодаря дипольному взаимодействию между ними из состояния $|+,\,-\rangle$ в состояние $|-,\,+\rangle$.

Представим вначале, что эти два спина изолированы от действия всех других спинов кристалла. Собственными состояниями общего гамильтониана, включающего зеемановскую и дипольную части, являются не состояния $|+,\,-\rangle$ и $|-,\,+\rangle$, а их линейные комбинации: синглет $\psi_S = (|+,\,-\rangle - |-,\,+\rangle)/\sqrt{2}$ и триплет $\psi_T = (|+,\,-\rangle + |-,\,+\rangle)/\sqrt{2}$. Если в нулевой момент времени эта двухспиновая система находится в состоянии $|+,\,-\rangle$, то она периодически будет переходить из этого состояния в состояние $|-,\,+\rangle$ и возвращаться в исходное с частотой

$$\omega_1 = \frac{E_S - E_T}{\hbar} = \frac{\gamma^2\hbar}{2r^3}\big(1 - 3\cos^2\theta\big),$$

где r — расстояние PP' между этими двумя спинами, а θ — угол между направлением PP' и направлением внешнего поля H_0. Эта задача формулируется аналогично задаче с радиочастотным полем амплитуды $H_1 = \omega_1/\gamma$, вызывающим переходы между двумя состояниями $|+,\,-\rangle$ и $|-,\,+\rangle$. То обстоятельство, что в отсутствие дипольных взаимодействий указанные два состояния имеют одну и ту же энергию, т. е. что частота воображаемого радиочастотного поля равна нулю, не должно нас смущать, поскольку это в точности соответствует положению, к которому мы придём, используя вращающуюся систему координат.

Введём в рассмотрение другие спины кристалла, предположив, что их влияние обусловливает определённую ширину уровней $|+,\,-\rangle$ и $|-,\,+\rangle$ рассматриваемой пары спинов. Если упомянутая ширина больше ω_1, что разумно предположить ввиду того, что каждый спин имеет много соседей, то вывод, приведённый в гл. II, §§ 2–4, всё ещё является справедливым. Тогда получим $W = 1/2\,\pi\omega_1^2 f(0)$, где $f(\omega)$ — функция, нормированная на единицу и описывающая форму уровней двухспиновой системы, обусловленную действием всех других спинов. Сделаем грубое предположение о том,

что эта функция имеет ту же форму (примерно гауссову), что и линия магнитного резонанса всей системы спинов, т. е. $f(0) = 1/\sqrt{2\pi\overline{\Delta\omega^2}}$, где $\overline{\Delta\omega^2}$ определяется формулой Ван-Флека. Для определённости рассмотрим простую кубическую решётку. Тогда легко найти, используя выражения (IV.39а) и (IV.39б), что вероятность одновременного перехода между ближайшими соседями в противоположных направлениях равна по порядку величины

$$\begin{aligned}
&W \sim \frac{\sqrt{\overline{\Delta\omega^2}}}{50}, && \text{если } H_0 \text{ приложено параллельно оси кристалла и перпендикулярно } PP';\\
&W \sim \frac{4\sqrt{\overline{\Delta\omega^2}}}{5}, && \text{если } H_0 \text{ параллельно } PP';\\
&W \sim \frac{\sqrt{\overline{\Delta\omega^2}}}{30}, && \text{если вещество является порошком и } W \text{ усреднено по всем направлениям.}
\end{aligned} \tag{V.3}$$

Для спинов $1/2$ такие опрокидывания не изменяют населённостей, и спиновую температуру всегда можно определить выражением (V.1). Взаимные опрокидывания спинов вызывают интересный эффект выравнивания локальных разностей «спиновой температуры» путём процесса переноса, который назван спиновой диффузией. Чтобы убедиться, что этот процесс действительно удовлетворяет уравнению диффузии, рассмотрим сначала линейную цепочку спинов $1/2$, разделённых интервалом a, и примем для простоты, что вероятность взаимных переходов в единицу времени W существенна только для переходов между ближайшими соседями. Для спина с абсциссой x скорость изменения, например величины p_+, определяется уравнением

$$\frac{1}{W}\frac{\partial p_+(x)}{\partial t} = p_-(x)\big[p_+(x+a)+p_+(x-a)\big] - p_+(x)\big[p_-(x+a)+p_-(x-a)\big]. \tag{V.4}$$

Обозначая $(p_+ - p_-) = p$ и $(p_+ + p_-) = 1$ и предполагая, что p настолько мало, что его квадратом можно пренебречь, получим выражение

$$\frac{\partial p}{\partial t} = W\big[p(x+a)+p(x-a)-2p(x)\big], \tag{V.5}$$

которое, если $p(x)$ не изменяется заметно на расстоянии a, можно приближённо представить одномерным уравнением диффузии

$$\frac{\partial p}{\partial t} = Wa^2\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}. \tag{V.6}$$

Если пренебречь анизотропией W, то выражение (V.6) легко обобщить на трёхмерный случай

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D\Delta p, \tag{V.7}$$

где $D = Wa^2$. Константа D очень мала. При $W \sim 10^3$ *сек*$^{-1}$, $a \sim 10^{-8}$, $D = 10^{-13}$, тогда как для молекул воды эта величина имеет порядок 10^{-5}. Время t, необходимое для переноса p на расстояние r, имеет порядок величины r^2/D, которое для макроскопических величин r чрезвычайно велико, но составляет всего около секунды для переноса p на 30 атомных расстояний. Спиновая диффузия описана здесь для спина $1/2$, но она существует также и для случая больших значений спинов. В следующей главе показано, какую важную роль она играет в ядерной спин-решёточной релаксации, вызванной парамагнитными примесями.

Для спинов больше $1/2$, для которых определение спиновой температуры по выражению (V.2) накладывает определённое условие на населённости, взаимные переворачивания спинов благодаря эквидистантности зеемановских уровней могут приводить к изменению населённостей и являются мощным механизмом установления спиновой температуры.

В этом можно убедиться из следующих общих соображений. Из статистической механики хорошо известно, что если данная энергия E распределена между N идентичными системами, имеющими индивидуальные энергетические уровни, то наиболее вероятным распределением населённостей среди этих уровней будет распределение Больцмана. Чтобы достигнуть этого распределения, начиная с любого другого начального распределения, требуется механизм взаимодействия, с помощью которого энергия могла бы передаваться от одной индивидуальной системы к другой, а населённости изменятся при постоянстве общей энергии E N систем. Именно это имеет место благодаря эквидистантности уровней индивидуальных спинов и спин-спиновым взаимодействиям через одновременные противоположные переворачивания двух спинов.

Для экспериментальной демонстрации роли спин-спиновых взаимодействий в установлении спиновой температуры необходимо сначала создать распределение, отличное от больцмановского. Вообще говоря, его нельзя получить частичным насыщением при помощи радиочастотного поля, поэтому используется воздействие на ядра с квадрупольными моментами в кубической решётке ультразвуковой волной двойной ларморовской частоты. Эксперимент [1] был выполнен на ядрах Na^{23} и Cl^{35} в монокристалле NaCl. Вероятность перехода A, индуцированного ультразвуковой волной, может быть сделана настолько большой, что это приведёт к насыщению резонанса $\Delta m = 2$ за время, малое по сравнению с временем спин-решёточной релаксации. Населённости четырёх уровней от $I_z = -3/2$ до $I_z = 3/2$ ядерного спина $I = 3/2$ перед ультразвуковым облучением равны соответственно $1/4(1-3\varepsilon)$, $1/4(1-\varepsilon)$, $1/4(1+\varepsilon)$, $1/4(1+3\varepsilon)$, где $\varepsilon = \gamma\hbar H/2kT$, что приводит к следующему значению намагниченности (на ядро)

$$M_z = \frac{\gamma^2\hbar I(I+1)H}{3kT} = \frac{5\gamma^2\hbar H}{4kT}.$$

Непосредственно после ультразвукового возбуждения, продолжающегося в течение времени, большого по сравнению с $1/A$, но меньшего T_1, для изолированного ядра населённости пар уровней $3/2$, $-1/2$ и $1/2$, $-3/2$ выравниваются и становятся равными $1/4(1-\varepsilon)$, $1/4(1+\varepsilon)$, $1/4(1-\varepsilon)$, $1/4(1+\varepsilon)$, а общий магнитный момент

$$\langle M_z\rangle = \frac{\gamma^2\hbar H}{4kT} \tag{V.8}$$

получается в 5 раз меньше равновесной величины. В эксперименте после сильного ультразвукового воздействия были получены величины M_z, значительно меньшие, чем это следует из формулы (V.8). Именно этого и следовало ожидать, если больцмановское распределение населённостей непрерывно поддерживается благодаря спин-спиновым взаимодействиям. Простой расчёт показывает, что затухание намагниченности во время ультразвукового возбуждения происходит по экспоненциальному закону с постоянной времени $1/\tau = 8/5\,A$ и что при наличии спин-решёточной релаксации достигается установившееся значение $M_z = M_0[1 + 8/5\,AT_1]^{-1}$, которое может быть сколь угодно малым при достаточно большом A. Расчёт производится следующим образом.

Пусть $p_{3/2}$, $p_{1/2}$, $p_{-1/2}$, $p_{-3/2}$ — населённости уровней $I_z = m$ для Na^{23}, возбуждаемых ультразвуковой волной двойной ларморовской частоты, а A — соответствующая

вероятность перехода в единицу времени между уровнями ${}^3\!/_2 \leftrightarrow -{}^1\!/_2$ и ${}^1\!/_2 \leftrightarrow -{}^3\!/_2$.

Скорость изменения этих населённостей даётся следующими уравнениями:

$$
\begin{aligned}
\frac{dp_{3/2}}{dt} &= -A(p_{3/2} - p_{-1/2}) + F_{3/2}(p_m) + G_{3/2}(p_m),\\
\frac{dp_{1/2}}{dt} &= -A(p_{1/2} - p_{-3/2}) + F_{1/2}(p_m) + G_{1/2}(p_m),\\
\frac{dp_{-1/2}}{dt} &= -A(p_{-1/2} - p_{3/2}) + F_{-1/2}(p_m) + G_{-1/2}(p_m),\\
\frac{dp_{-3/2}}{dt} &= -A(p_{-3/2} - p_{1/2}) + F_{-3/2}(p_m) + G_{-3/2}(p_m).
\end{aligned}
\tag{V.9}
$$

Члены F_m и G_m обусловливают вклады в скорость изменения населённостей за счёт спин-решёточной релаксации и соответственно спин-спинового взаимодействия. Нет необходимости знать их точные выражения, зависящие, в частности, от механизма спин-решёточной релаксации (магнитная дипольная или электрическая квадрупольная). Умножая первое уравнение на ${}^3\!/_2$, второе на ${}^1\!/_2$ и т. д. и складывая их вместе, мы получим в левой части $d\langle I_z\rangle/dt$. В правой части сумма ${}^3\!/_2\, F_{3/2}(p_m) + \ldots - {}^3\!/_2\, F_{-3/2}(p_m)$ представляет собой вклад в скорость изменения $\langle I_z\rangle$ за счёт спин-решёточной релаксации, который, если предположить существование единственного времени спин-решёточной релаксации, можно записать в виде $-(\langle I_z\rangle - I_0)/T_1$ (вывод см. в гл. IX). Аналогично, сумма ${}^3\!/_2\, G_{3/2} + \ldots - {}^3\!/_2\, G_{-3/2}$ представляет собой вклад в $d\langle I_z\rangle/dt$ за счёт спин-спинового взаимодействия, который должен быть равным нулю, так как вследствие сохранения энергии спин-спиновые взаимодействия не могут изменить $\langle I_z\rangle$. Таким образом, мы приходим к уравнению

$$
\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\frac{\langle I_z\rangle - I_0}{T_1} - 2A\big[(p_{3/2} - p_{-3/2}) + (p_{1/2} - p_{-1/2})\big].
$$

Поскольку спин-спиновые взаимодействия постоянно поддерживают больцмановское распределение населённостей, то

$$
p_{3/2} - p_{-3/2} = 3(p_{1/2} - p_{-1/2})
$$

и

$$
\begin{gathered}
\langle I_z\rangle = \frac{3}{2}(p_{3/2} - p_{-3/2}) + \frac{1}{2}(p_{1/2} - p_{-1/2}) = \frac{10}{2}(p_{1/2} - p_{-1/2}) = \frac{10}{6}(p_{3/2} - p_{-3/2}),\\
\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\frac{\langle I_z\rangle - I_0}{T_1} - \frac{8}{5}A\langle I_z\rangle.
\end{gathered}
$$

Предельная величина $\langle I_z\rangle$ при $d\langle I_z\rangle/dt = 0$ равна

$$
\langle I_z\rangle = \frac{I_0}{1 + {}^8\!/_5\, AT_1}.
$$

Необходимость эквидистантности зеемановских уровней для установления спиновой температуры путём взаимных «переворачиваний» спинов, начиная от небольцмановского распределения населённостей, можно сопоставить с аналогичным требованием сохранения больцмановского распределения, когда параметр системы (магнитное поле) изменяется адиабатически. Оба требования являются следствием общего требования статистической механики для существования температуры в большой системе, а именно, её эргодичности, т. е. отсутствия любых интегралов движения (хорошие

квантовые числа в квантовой механике), кроме общей энергии. Ясно, что в системе S, состоящей из большого числа N одинаковых элементарных систем S^i, взаимодействующих друг с другом, неэквидистантность их энергетических уровней ведёт к существованию для общей системы дополнительного интеграла движения — населённостей P_m индивидуальных энергетических уровней. Действительно, эти населённости можно выразить через средние значения операторов, усреднённых по всей системе S

$$\mathscr{P}_m = \frac{1}{N}\sum_i \mathscr{P}^i_m, \tag{V.10}$$

где $\mathscr{P}^i_m$ — проектирующий оператор для системы S^i на состояние $|m\rangle$.

Эргодичность системы спинов может быть заморожена, например, квадрупольными расщеплениями, происходящими в некубических или в несовершенных кубических кристаллах. В самом деле замораживание «переворачиваний» спинов квадрупольным расщеплением, частично обусловливает изменение дипольного уширения (формулы (IV.64) - (IV.66)).

В качестве другого примера системы спинов, в которой спин-спиновые взаимодействия не могут выравнять температуру, приведём LiF, в котором спины Li^7 и F^{19} имеют разные ларморовские частоты. Обычно их рассматривают как две различные системы: систему спинов Li^7 и систему спинов F^{19} (или три системы, если небольшой примесью Li^6 нельзя пренебречь). Для каждой из этих систем энергетические уровни в сильном поле эквидистантны, и можно ввести спиновую температуру, которая, однако, не обязательно будет одинаковой для обеих систем, поскольку энергия не передаётся от одной системы к другой. Таким образом, повышение температуры системы спинов фтора насыщением резонанса F^{19} или даже получение отрицательной температуры с помощью быстрого прохождения не влияет па температуру системы спинов лития.

Для целей настоящего обсуждения удобно рассматривать кристалл Li^7F^{19} (пренебрегая для простоты Li^6) как статистический ансамбль идентичных систем одного вида. Индивидуальная система представляет собой спин Li^7 плюс спин F^{19}, связанные постоянным, но произвольным вектором решётки. Восемь энергетических уровней такой системы определяются формулой

$$\hbar E(m,\, m') = \hbar H(\gamma_F m + \gamma_{Li} m'),$$

где $m = \pm 1/2$ и $m' = \pm 1/2,\ \pm 3/2$.

Хотя уровни не эквидистантны, они линейно связаны с полем и имеют свойства, промежуточные между свойствами зеемановских уровней одного вида спина и свойствами уровней атома со сверхтонкой структурой, определяемых формулой Брейта–Раби. Если в данном поле для восьми уровней наших индивидуальных систем существует больцмановское распределение, то оно будет сохраняться и при изменении поля. С другой стороны, если существует не больцмановское распределение, то спин-спиновые взаимодействия *не* могут привести к этому распределению. Очевидно, то же самое справедливо и в случае, если рассматривать Li^7 и F^{19} (а также Li^6) как различные системы.

Для явления «перекрещивания» (cross-over) представление о спиновой температуре даёт удобный, если не единственный возможный способ описания. Явление «перекрещивания» наблюдается в том случае, когда две обычно различные частоты ω_{ab} и $\omega_{a'b'}$, относящиеся к отдельному спину или атому или двум разным атомам, совпадают при определённой величине внешнего параметра, например, внешнего поля.

Пусть N_a и N_b — населённости двух уровней, разделённых интервалом $\hbar\omega_{ab}$, а $N_{a'}$ и $N_{b'}$ — населённости уровней, разделённых интервалом $\hbar\omega_{a'b'}$. Если существует дипольная связь между двумя спинами или атомами, один из которых имеет в своём спектре частоту ω_{ab}, а другой — $\omega_{a'b'}$ (в частности, спектры могут быть идентичны и оба содержать каждую частоту), и если путём изменения внешнего параметра ω_{ab} делается равной $\omega_{a'b'}$, то появляются взаимные переворачивания и устанавливается равновесное состояние, при котором $N_a/N_b = N_{a'}/N_{b'}$. Для двух пар уровней такое состояние удобно описывать одинаковой температурой. Если внешний параметр изменяется непрерывно, проходя величину, для которой $\omega_{ab} = \omega_{a'b'}$, то для выравнивания двух спиновых температур во время прохождения необходимо, чтобы время «перекрещивания», в течение которого разность $|\omega_{ab} - \omega_{a'b'}|$ меньше соответствующей ширины линии, было бы больше обратной величины вероятности $1/W$ для взаимных переворачиваний спинов.

Интересный эффект наблюдается, когда время спин-решёточной релаксации, соответствующее одному из переходов, например, ω_{ab}, очень велико, а соответствующее другому переходу — очень мало. Тогда, если время «перекрещивания» велико по сравнению не только с обратной величиной вероятности взаимного переворачивания $1/W$, но и с временем быстрой релаксации T_1, то непосредственно после «перекрещивания» имеем

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{N_{a'}}{N_{b'}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{a'b'}}{kT}\right),$$

где T — температура решётки. Этот эффект наблюдался [2] в монокристалле парадихлорбензола, в котором для определённой величины внешнего постоянного поля зеемановское расщепление протонов совпадает с одной из частот Cl^{35} или Cl^{37}; для последних в нулевом поле существует квадрупольное расщепление порядка 30 *МГц*. Протоны, которые характеризуются временем спин-решёточной релаксации порядка нескольких минут, могут быть поляризованы благодаря тепловому контакту с системой спинов хлора за время, меньшее 1 *сек*. Таким образом, если поле принимает значение, при котором имеет место «перекрещивание», то по наблюдению поляризации протонов можно определить частоты спектра ядер хлора.

Другой интересный эффект встречается, когда времена спин-решёточной релаксации, соответствующие обоим переходам, очень велики. Условие сохранения общей энергии системы спинов, которая практически изолирована от решётки в течение «перекрещивания», требует наряду с соотношением $N_a/N_b = N_{a'}/N_{b'}$ после «перекрещивания» выполнения дополнительного условия

$$(N_a + N_{a'})_{\text{до перекр}} = (N_a + N_{a'})_{\text{после перекр}}.$$

Такая ситуация имеет место [3] в спектре атомов фосфора со спинами $^1/_2$ для ядра и электрона, введённых как примесь в решётку кремния. При температурах жидкого гелия время спин-решёточной релаксации этих атомов около 1 *мин*. Гамильтониан для такого атома имеет вид:

$$\mathscr{H} = -\gamma_e\hbar H S_z - \gamma_n\hbar H I_z + A(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}).$$

Четыре уровня атомов фосфора определяются хорошо известной формулой Брейта–Раби, и можно показать, что три из них становятся эквидистантными для поля $H^* = A/[\hbar(\gamma_e + \gamma_n)]$, которое для фосфора равно 42 *эрстед*. Если поле изменяется от большой величины H_0 до любой величины, большей 42 *эртед* и возвращается назад быстро по сравнению с T_1, то населённости не изменяются и процесс протекает обратимым путём. Если, однако, проходится критическая величина $H^* = 42$ *эрстед*, то

появляется необратимое изменение населённостей, которое можно полностью рассчитать, поскольку три уровня в этот момент становятся эквидистантными и благодаря эффекту «перекрещивания» для них устанавливается некоторая спиновая температура.

§ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИЕ СПИНЫ В СЛАБЫХ ПОЛЯХ

Хотя учёт взаимодействия между ядерными спинами и подтверждает возможность введения понятия спиновой температуры, но всё ещё не позволяет на основании известных фактов сделать вывод о том, что концепция спиновой температуры нечто большее, чем удобное средство описания результатов; последние можно легко сформулировать и без неё. До сих пор рассматривался случай сильного поля, когда энергии отдельных спинов много больше энергии взаимодействия между ними, и вполне уместно спросить, что произойдёт, если это ограничение снять.

Первый эксперимент такого рода [4] (в последующем обозначается как опыт A) был выполнен с кристаллом LiF, для которого время спин-решёточной релаксации в сильном поле порядка 2 *мин* для F^{19} и 5 *мин* для Li^7, так что при быстро протекающем опыте система спинов практически изолирована от решётки. После достижения равновесной ядерной поляризации (определяемой по резонансному сигналу Li^7) в поле 7000 *эрстед* кристалл быстро переносится из зазора магнита в земное поле и через несколько секунд возвращается в зазор. Наблюдаемый сигнал получается таким же, как до удаления кристалла из зазора. Этот опыт приводит к странному на первый взгляд выводу, что изменение поля от 7000 *эрстед* до величины земного поля является для системы спинов обратимым процессом. Обратимость уменьшения приложенного поля до величины, много большей локального поля, является очевидной независимо от какой-либо термодинамической трактовки: пока $H \gg H_l$, из-за сохранения энергии единственными переходами, вызванными спин-спиновыми взаимодействиями, являются противоположные переворачивания соседних спинов, которые не изменяют общего магнитного момента M_0. С другой стороны, когда приложенное поле становится ниже локального поля, можно утверждать, что два соседних спина могут испытывать все переходы, для которых матричные элементы оператора их спин-спиновых взаимодействий отличны от нуля (переворачивание одиночного спина и переворачивание обоих спинов в одном направлении не запрещены теперь условием сохранения энергии) и можно ожидать полной дезориентации всех спинов; сигнал ядерного резонанса при возвращении образца в сильное поле должен отсутствовать. Прохождение через нулевое поле было бы необратимым.

Уязвимость аргументов, которые приводят к такому ложному заключению, состоит в неверном описании спиновой системы в слабых полях. Когда взаимодействие между спинами становится сравнимым с их зеемановской энергией, понятие энергетических уровней индивидуальных спинов становится лишённым смысла и необходимо использовать подход Гиббса и рассматривать уровни и собственные состояния всего образца. Объяснение, предложенное в работе [4] для обратимости размагничивания до практически нулевого поля, состоит в нетривиальном теперь предположении о существовании для всех значений внешнего поля теплового равновесия внутри системы спинов со спиновой температурой $T_S(H)$.

Это положение можно сформулировать математически, считая, что для всех ве-

личин поля H оператор матрицы плотности системы спинов равен

$$\varrho = \frac{\exp\{-\mathscr{H}(H)/kT_S(H)\}}{\mathrm{Sp}\Big[\exp\{-\mathscr{H}(H)/kT_S(H)\}\Big]}, \tag{V.11}$$

где общий гамильтониан $\mathscr{H}(H)$

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1 = \sum_i \mathscr{H}_0^i + \sum_{i<k} \mathscr{H}_1^{ik} = -HM_z + \sum_{i<k} \mathscr{H}_1^{ik} \tag{V.12}$$

представляет сумму зеемановских энергий и энергий дипольных взаимодействий, а спиновая температура $T_S(H)$ является параметром, зависимость которого от H определяется изэнтропическим характером размагничивания. Другим аргументом в пользу этой гипотезы было существование в очень слабых полях единственного и значительно меньшего (15 *сек*) времени спин-решёточной релаксации T_1 для F^{19} и Li^7, обусловленного сильным тепловым контактом между двумя видами ядер.

Это объяснение подтверждается далее другим экспериментом [5] (опыт B), в котором вектор ядерной намагниченности до размагничивания был ориентирован антипараллельно полю путём очень быстрого (доли микросекунды) обращения приложенного поля. В этом случае состояние в сильном поле описывается отрицательной температурой, и опять оказалось, что размагничивание является обратимым процессом. При возвращении образца в зазор магнита ядерная намагниченность была всё ещё антипараллельной полю. Объяснение этого опыта вполне аналогично предыдущему, за исключением того, что знак спиновой температуры изменяется на отрицательный.

Хотя введение спиновой температуры, положительной или отрицательной, даёт удовлетворительное объяснение обратимости размагничивания в опытах A и B, нет уверенности в том, что оно является единственным; действительно было предложено несколько других объяснений результатов. Можно ещё раз проверить обоснованность введения спиновой температуры и показать ее идентичность с термодинамической температурой при помощи опыта C (см. [6]), основанного на изложенных ниже рассуждениях. Когда система спинов, приведённая в равновесие с решёткой при температуре T_0 в сильном поле H_0, размагничивается в слабом поле $H \ll H_l$, в этой системе должен существовать некоторый тип порядка, поскольку, согласно опыту A, при возвращении в поле H_0 она имеет тот же магнитный момент, что и до размагничивания. Этот порядок адекватно описывается определённой спиновой температурой $T_S \ll T_0$, которая выводится просто из начальных условий H_0, T_0, если учесть, что при изменении поля dH работа dW, совершённая приложенным полем над системой, равна изменению dU внутренней энергии системы. Поскольку $U = \langle\mathscr{H}\rangle = \mathrm{Sp}\{\varrho\mathscr{H}\}$ и $dW = -\langle M_z\rangle dH$, можно написать

$$\frac{d}{dH}\,\mathrm{Sp}\{\varrho\mathscr{H}\} = -\,\mathrm{Sp}\{\varrho M_z\},$$

где

$$\begin{gathered}\varrho = \frac{\exp\{-\mathscr{H}(H)/kT(H)\}}{\mathrm{Sp}\Big[\exp\{-\mathscr{H}(H)/kT(H)\}\Big]},\\ \mathscr{H}(H) = \mathscr{H}^0(H) + \mathscr{H}^1 = -HM_z + \mathscr{H}_1,\\ M_z = \hbar\sum_i \gamma_i I_z^i,\\ \mathscr{H}^1 = \hbar^2 \sum_{i<k} \gamma_i\gamma_k r_{ik}^{-3}\left(\left(\mathbf{I}^i\cdot\mathbf{I}^k\right) - 3\,\frac{\left(\mathbf{I}^i\cdot\mathbf{r}_{ik}\right)\left(\mathbf{I}^k\cdot\mathbf{r}_{ik}\right)}{r_{ik}^2}\right).\end{gathered} \tag{V.13}$$

Решение (V.13) легко получить в случае высоких температур, когда можно использовать линейное разложение экспоненты, что является законным для опытов A, B и C. Используя выражения

$$\operatorname{Sp}\mathscr{H}^0 = \operatorname{Sp}\mathscr{H}^1 = \operatorname{Sp}\{\mathscr{H}^1\mathscr{H}^0\} = 0,$$

получаем

$$\frac{d}{dH}\left(\frac{1}{kT(H)}\operatorname{Sp}\left\{H^2M_z^2 + \left(\mathscr{H}^1\right)^2\right\}\right) = \frac{H}{kT(H)}\operatorname{Sp}M_z^2,$$

или

$$\frac{dT}{T} = \frac{H\,dH}{H^2 + H_L^2}, \tag{V.14}$$

где H_L — локальное поле, определяемое выражением

$$H_L^2 = \frac{\operatorname{Sp}\left\{\left(\mathscr{H}^1\right)^2\right\}}{\operatorname{Sp}M_z^2}. \tag{V.15}$$

Вычисление H_L^2 по шпуру (V.15) почти аналогично расчёту второго момента, выполненному в гл. IV, с той лишь разницей, что здесь используется не укороченный, а общий дипольный гамильтониан $\mathscr{H}^1$.

Для LiF получено $H_L^2 = 60{,}6$ *эрстед*^{2}, $H_L = 7{,}77$ *эрстед*. После интегрирования (V.14) найдём

$$\frac{T}{T_0} = \sqrt{\frac{H^2 + H_L^2}{H_0^2 + H_L^2}}. \tag{V.16}$$

В частности, если начальное поле $H_0 \gg H_L$ и конечное поле $H \ll H_L$, то

$$\frac{T}{T_0} = \frac{H_L}{H_0}. \tag{V.17}$$

С другой стороны, выражение (V.16) позволяет также рассчитать магнитный момент системы, приобретаемый ею в сильном поле H^*, где его можно измерить с помощью резонанса, после того как система спинов была поляризована в поле H_0 при тепловом контакте с решёткой при температуре T_0. Спиновая температура T^* в поле H^* связана с T_0 и H_0 зависимостью

$$\frac{T^*}{T_0} = \sqrt{\frac{H^{*2} + H_L^2}{H_0^2 + H_L^2}},$$

откуда

$$\langle M_z(H^*)\rangle = \frac{CH^*}{T^*} = \frac{CH^*}{T_0}\sqrt{\frac{H_0^2 + H_L^2}{H^{*2} + H_L^2}},$$

и поскольку $H^* \gg H_L$, намагниченность

$$\langle M_z(H^*)\rangle = C\,\frac{\sqrt{H_0^2 + H_L^2}}{T_0}, \tag{V.18}$$

не зависит от H^* и полностью определяется начальными условиями H_0 и T_0. Сигнал ядерного резонанса, наблюдаемый на частоте $\Omega^* = -\gamma H^*$, пропорционален $\langle M_z(H^*)\rangle$, а следовательно является функций $S(H_0, T_0)$ от поля и температуры, при которых был «приготовлен» образец. Суть опыта C, выполненного при температуре жидкого

гелия (2° K) на кристалле LiF, состоит поэтому в следующем. Пусть система спинов, приготовленная при $T_0 = 300°$ K в поле

$$H_0 = H_L \frac{300}{2} = 7{,}77 \frac{300}{2} = 1165 \text{ \textit{эрстед}},$$

размагничивается в нулевом поле. Согласно (V.17), если предположение о существовании спиновой температуры правильно, то температура системы спинов в нулевом поле должна быть равна $T_S = 2°$ K.

Легко создать условия, при которых система спинов действительно описывается подлинной термодинамической температурой 2° K, путём приведения её в равновесие в нулевом поле с холодной решёткой при 2° K. Идентичность спиновой и термодинамической температур можно было бы тогда продемонстрировать идентичностью двух сигналов, наблюдаемых в сильном поле H^*,

$$S(2°,\, 0) = S\left(300°,\, \frac{300}{2} H_L\right). \tag{V.19}$$

Фактически, вследствие неизбежного изменения усиления аппаратуры, на которой выполняется эксперимент при двух разных температурах решётки, вместо (V.19) имеем

$$S(2°,\, 0) = \lambda S\left(300°,\, \frac{300}{2} H_L\right), \tag{V.19a}$$

где λ — изменение усиления аппаратуры при изменении температуры от 300 до 2° K. Величину λ легко оценить из дополнительного опыта при 2° K, производя поляризацию в поле $H_1 \gg H_L$, например, $H_1 \sim 50$ *эрстед*. Поскольку и H_1 и H_0 лежат в области сильных полей, где магнитный момент является адиабатическим инвариантом, получим

$$S(2°,\, H_1) = \lambda \left[\frac{\frac{300}{2} H_1}{\frac{300}{2} H_L}\right] S\left(300°,\, \frac{300}{2} H_L\right) = \lambda S\left(300°,\, \frac{300}{2} H_L\right) \frac{H_1}{H_L}.$$

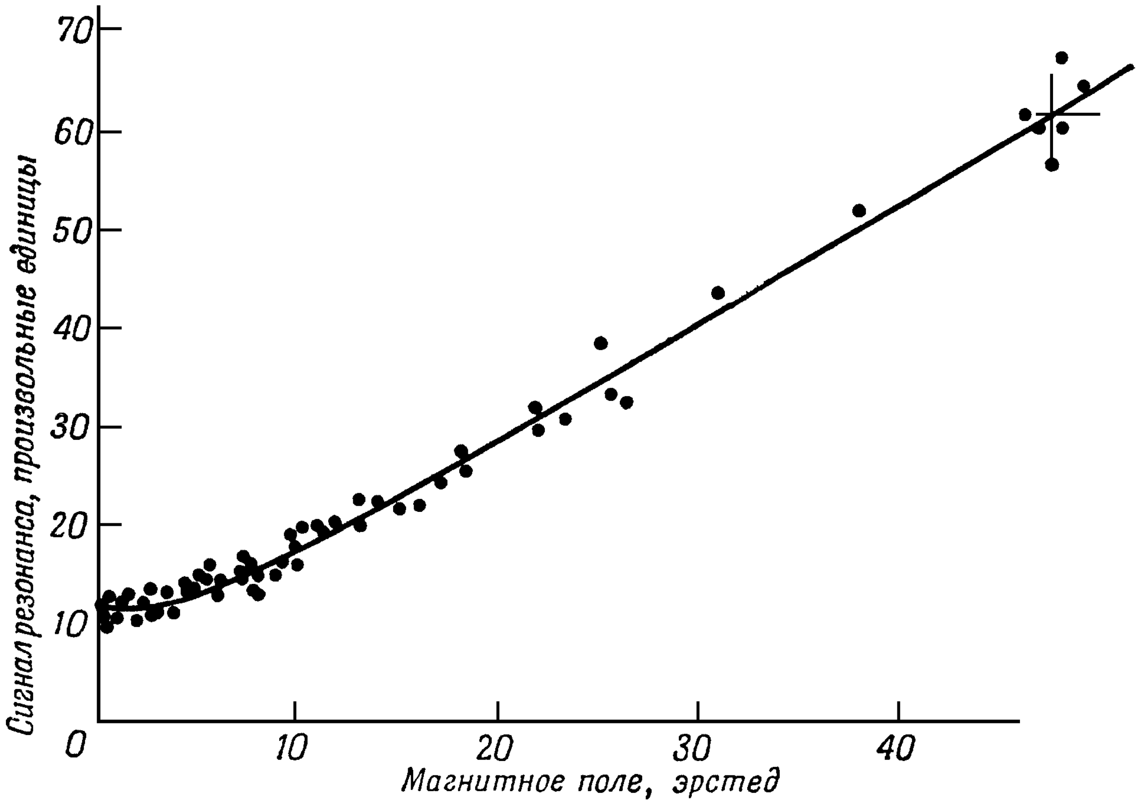
Поэтому для опытной проверки (V.19a) достаточно подтвердить, что

$$S(2°,\, 0) = \frac{H_L}{H_1} S(2°,\, H_1). \tag{V.20}$$

В этом случае не нужно вообще делать измерений при комнатной температуре. Ещё лучше проверить общее соотношение (V.18), для которого (V.20) является частным случаем, снимая кривую зависимости

$$S(2°,\, H_0) \sim \sqrt{H_{)}^2 + H_L^2}. \tag{V.21}$$

Для проверки зависимости (V.21) применялись поляризующие поля H_0 от нуля до величины, в несколько раз большей H_L. Наблюдение резонанса Li^7 производилось на фиксированной частоте 8 *МГц* в поле $H^* = 4840$ *эрстед*, что определялось соображениями удобства. Наблюдения в поле, в несколько сотен раз большем поляризующих полей, необходимо было делать очень быстро. Идеальным для этой цели является метод быстрого прохождения. Упрощённо экспериментальный метод состоял в равновесном намагничивании образца слабым магнитным полем при температуре



Фиг. 25. Зависимость амплитуды сигнала резонанса от Li^7 при быстром прохождении в образце LiF от величины поляризующего магнитного поля при 2° К. Сплошная кривая построена по формуле (V.21), нормированной и исправленной с учётом конечного времени спин-решёточной релаксации; $S = 1{,}277\sqrt{H^2 + 60{,}6} + 1{,}5$.

решётки 2° К и последующем внезапном его увеличении до величины, большей чем 4840 *эрстед*. При этом «на лету» наблюдалось быстрое прохождение для Li^7.

Экспериментальные результаты приведены в виде точек на фиг. 25, на которой изображена в произвольных единицах амплитуда измеренного сигнала в зависимости от величины поляризующего поля H_0. Сплошная линия представляет собой теоретическую кривую (V.21), нормированную таким образом, чтобы она прошла через среднюю из шести точек, взятых в окрестности $H_0 \sim 50$ *эрстед* и исправленную с учётом небольшого увеличения (1,5 единицы) сигнала в процессе его измерения, вызванного конечным, хотя и очень большим временем спин-решёточной релаксации. Согласие между теорией и экспериментом удовлетворительное, что создаёт уверенность в реальности понятия спиновой температуры.

Поскольку понятие спиновой температуры позволяет точно описать поведение зеемановской системы спинов, когда приложенное поле изменяется любым путём до нуля, интересно выяснить, можно ли ввести представление о спиновой температуре, исходя из общих соображений. Это весьма сложная задача и мы обсудим её здесь только качественно.

Как уже отмечалось, необходимым условием для того, чтобы большая система могла прийти к тепловому равновесию из неравновесного состояния или оставаться в тепловом равновесии, когда некоторый внешний параметр медленно изменяется, является эргодичность системы.

Рассмотрим зеемановскую систему спинов S_0, содержащую один сорт спинов. В области слабых полей разумно предположить, что эта система эргодична и не имеет

добавочных интегралов движения. В области сильных полей в силу природы зеемановского расщепления оператор населённостей $\mathscr{P}_m$ (см. (V.10)) даже приближённо не является интегралом движения. Однако в этом случае всё же остается один приближённый интеграл движения, отличный от общей энергии; это зеемановская энергия $\mathscr{H}^0$. Процессы, в которых, скажем, $\langle\mathscr{H}^0\rangle$ уменьшается, а $\langle\mathscr{H}^1\rangle$ увеличивается, хотя и не строго запрещены, но должны происходить чрезвычайно медленно. Таким образом, в нашей экспериментальной шкале времени система S_0 должна быть не эргодичной, но поскольку $\langle\mathscr{H}^0\rangle$ значительно больше, чем $\langle\mathscr{H}^1\rangle$, можно считать с достаточной точностью, что $\mathscr{H}^0$ является действительно общей энергией, и, следовательно, S_0 — эргодичная система.

При уменьшении H имеют место два эффекта: с одной стороны $\langle\mathscr{H}^0\rangle$ уменьшается и становится всё меньше оснований рассматривать $\langle\mathscr{H}^0\rangle$ как точную общую энергию системы, а с другой стороны, время, в течение которого $\mathscr{H}^0$ может рассматриваться как интеграл движения, становится короче и перенос энергии между $\mathscr{H}^0$ и $\mathscr{H}^1$ становится быстрее.

Если критическая величина $\widetilde{H}$ поля, для которого перенос энергии между $\mathscr{H}^0$ и $\mathscr{H}^1$ происходит быстро по сравнению со скоростью изменения поля, всё ещё больше H_L, то систему можно приближённо считать эргодичной во всей области H, и размагничивание будет обратимым изэнтропическим процессом, причём его необратимость имеет порядок $H_L^2/\widetilde{H}^2$. Поскольку в пределах экспериментальной ошибки процесс является обратимым, $\widetilde{H} \gg H_L$. Наконец, следует отметить, что в то время как в сильных полях существует очевидная симметрия между положительной и отрицательной спиновой температурой, поскольку переворачивание всех спинов просто изменяет знак зеемановской энергии, положение в нулевом поле изменяется и переворачивание спинов *не* изменяет энергии. Положительные и отрицательные температуры в нулевом поле соответствуют просто различным относительным ориентациям спинов.

§ 4. ЗЕЕМАНОВСКАЯ СИСТЕМА, СОДЕРЖАЩАЯ БОЛЕЕ ЧЕМ ОДИН СОРТ СПИНОВ

Поведение зеемановской системы спинов с двумя видами спинов (LiF) было рассмотрено в виде примера в предыдущем параграфе. При слабых полях можно предполагать, что общая энергия является единственным интегралом движения и что система является эргодичной. Для подтверждения правильности этого предположения можно указать на одинаковость времён спин-решёточной релаксации Li^7 и F^{19} и на эксперименты [7], выполненные на низкой частоте, в которых наложение низкочастотного поля при ларморовской частоте F^{19} в постоянном поле 42 *эрстед* влияет на сигнал ядерного резонанса Li^7, наблюдаемый затем в сильном поле.

Наоборот, в сильном поле имеется два различных приближённых интеграла движения — зеемановские энергии $\mathscr{H}^{0\prime} = -\gamma'\hbar H_0 I'_z$ и $\mathscr{H}^{0\prime\prime} = -\gamma''\hbar H_0 I''_z$ двух видов спинов (или трёх, если учесть Li^6). Следовательно, вся система спинов не является эргодической, и размагничивание должно быть необратимым процессом, за исключением особых начальных условий. Точно так же, как в случае одного вида спина в сильных полях, можно рассматривать Li^7 и F^{19} как две различные эргодические системы, каждую с собственной температурой. То обстоятельство, что мы не знаем, каким образом трактовать взаимодействие литий – фтор и какую температуру, если это вообще можно сделать, приписать каждой системе, не имеет значения, поскольку эти взаимодействия малы по сравнению с зеемановскими энергиями каждой системы.

Поле, при котором скорость обмена между зеемановской энергией и энергией спин-

спинового взаимодействия (а также между зеемановскими энергиями двух видов спина) становится большой по сравнению со скоростью изменения внешнего поля, назовем полем $\widetilde{H}$ «смешения». Если $\widetilde{H}$ велико по сравнению с локальным полем, весь процесс размагничивания можно описать просто, предполагая, что выше поля «смешения» мы имеем две отдельные системы спинов с энергиями

$$\mathscr{H}^{0'} = -\gamma'\hbar H_0 I'_z \text{ и } \mathscr{H}^{0''} = -\gamma''\hbar H_0 I''_z,$$

описываемые температурами T' и T'', и что ниже $\widetilde{H}$ существует просто больцмановская система с гамильтонианом

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}^{0'} + \mathscr{H}^{0''} + \mathscr{H}^{1'} + \mathscr{H}^{1''} + \mathscr{H}^2,$$

где $\mathscr{H}^{1'}$, $\mathscr{H}^{1''}$ и $\mathscr{H}^2$ соответственно Li^7-Li^7, $F^{19}-F^{19}$ и Li^7-F^{19} взаимодействия. Если смешение произошло, то последующее поведение системы спинов обратимое и дело обстоит так, как если бы была только одна эргодическая система с температурой T. При включении в рассмотрение Li^6 обобщение очевидно.

Если процесс размагничивания начинается с поля H_0 и характеризуется начальными температурами T'_i и T''_i для обеих систем, то в поле $\widetilde{H}$ температуры будут равны

$$T' = T'_i \frac{\widetilde{H}}{H_Q} \text{ и } T'' = T''_i \frac{\widetilde{H}}{H_0}.$$

После смешения новая температура T получается из условия, что общая энергия или (поскольку $\widetilde{H} \gg H_L$) среднее значение зеемановской энергии сохраняется

$$\begin{gathered}\langle\mathscr{H}^{0'}\rangle + \langle\mathscr{H}^{0''}\rangle \approx \langle\mathscr{H}\rangle,\\ \frac{1}{T'}\operatorname{Sp}\Big\{\big(\mathscr{H}^{0'}\big)^2\Big\} + \frac{1}{T''}\operatorname{Sp}\Big\{\big(\mathscr{H}^{0''}\big)^2\Big\} \approx \frac{1}{T}\operatorname{Sp}\Big\{\big(\mathscr{H}^{0'}\big)^2 + \big(\mathscr{H}^{0''}\big)^2\Big\},\\ \frac{1}{T} = \frac{(N'/T')\gamma'^2 I'(I'+1) + (N''/T'')\gamma''^2 I''(I''+1)}{N'\gamma'^2 I'(I'+1) + N''\gamma''^2 I''(I''+1)};\end{gathered} \tag{V.22}$$

здесь N' и N'' — числа спинов каждого вида. N' и N'' можно заменить изотопическими долями p' и p'' соответственно. Обозначая через μ величину $p''\gamma''I''(I''+1)/p'\gamma'I'(I'+1)$, получаем

$$\frac{1}{T} = \frac{1/T' + \mu/T''}{1+\mu} = \frac{H_0}{\widetilde{H}}\,\frac{1/T'_i + \mu/T''_i}{1+\mu}. \tag{V.23}$$

Если теперь снова увеличить доле до H_0, то общая температура всей системы спинов $T_1 = T(H_0/\widetilde{H})$ определится выражением

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\widetilde{H}}{H_0}\,\frac{1}{T} = \frac{1/T'_i + \mu/T''_i}{1+\mu}. \tag{V.24}$$

Полагая, что до размагничивания магнитные моменты двух систем были равны

$$M'_i = \frac{C'H_0}{T'_i}, \qquad M''_i = \frac{C''H_0}{T''_i},$$

где $C''/C' = \mu$, мы получаем, что после размагничивания

$$M' = \frac{C'H_0}{T'_1}, \qquad M'' = \frac{C''H_0}{T''},$$

Таблица 4. **Результаты измерений относительной намагниченности LiF [6]**

Опыт[1]	M/M_0 до смешения		M/M_0 после смешения	
	фтор	литий	фтор	литий
a	1	1	0,95	0,95
b	1	0	0,42	0,51
c	0	1	0,42	0,43
d	1	−1	0,27	0,20
e	−1	1	0,05	0,00
f	0	−1	−0,16	−0,17
g	−1	0	−0,29	−0,34
h	−1	−1	−0,71	−0,73

или

$$M' = \frac{M_i' + M_i''}{1+\mu}, \qquad M'' = \frac{\mu(M_i' + M_i'')}{1+\mu}. \tag{V.25}$$

Из (V.24) и (V.25) вытекают следующие выводы.

Если вначале две системы спинов находятся при одной и той же температуре $T_i' = T_i'' = T_i$, то процесс размагничивания будет обратимым (точно так же как для системы с одним видом спина), и конечная температура T_1 равна T_i (как видно из (V.24)).

Две системы спинов могут одновременно иметь отрицательную температуру, поскольку их энергии имеют верхнюю границу, и можно выполнить калориметрические измерения, для которых положительная и отрицательная температуры неразличимы. Таким образом, можно получить отрицательную равновесную температуру после смешения, что невозможно в случае теплового контакта между системой спинов и решёткой. Этот вывод действительно подтвердился (опыт D) [6] на образце LiF, уже использованном в опыте C. Две системы спинов Li^7 и F^{19} (игнорируя пока Li^6) можно приготовить в виде любого из трёх хорошо известных состояний, а именно, состояний, характеризующихся намагниченностью M_0, 0 и $-M_0$. Состояние с M_0 получается простой выдержкой образца в сильном поле в течение нескольких времён релаксации, состояние с $-M_0$ получается обращением поляризации путём быстрого прохождения, и состояние с нулевой поляризацией получается путём насыщения в резонансном поле.

При наличии двух систем спинов, каждая из которых находится в одном из указанных состояний, процесс смешения выполняется путём удаления кристалла из зазора магнита на время около 1 *сек*. Две системы спинов, изолированные друг от друга благодаря разному расщеплению их энергетических уровней в сильном поле, теряют свою индивидуальность в слабом или нулевом поле и в течение времени T_2 приобретают общую температуру. Последующие измерения позволяют судить о поляризации, характерной для общей спиновой температуры после смешения.

Если определить относительную намагниченность $m = M/M_0$ для каждого вида спина, где M_0 — равновесная намагниченность, то из (V.23) и (V.25) легко найти, что после смешения

$$m^{\text{Li, F}}_{\text{конечн}} = 0{,}56 m^{\text{F}}_{\text{начальн}} + 0{,}44 m^{\text{Li}}_{\text{начальн}}. \tag{V.26}$$

В табл. 4 приведены результаты опыта D.

[1]Опыты a и h следует рассматривать как описанные в тексте опыты A и B.

Отклонения от теоретических результатов (V.26) получаются исключительно за счёт конечности времени релаксации T_1 как для F^{19}, так и для Li^7. Время смешения τ является быстро меняющейся функцией остаточного поля, в котором происходит смешение. Большее T_1 для полей, превышающих 100 *эрстед*, оно равно 6 *сек* при 70 *эрстед* и неизмеримо мало при 30 *эрстед*.

Опыт b (табл. 4) можно выполнять описанным выше способом, однако время тепловой релаксации Li^7 в сильном поле очень велико. Можно использовать другой путь поляризации ядерной системы с очень большим временем релаксации, а именно её можно «накачать» до поляризованного состояния путём периодического охлаждения за счёт теплового контакта с системой, имеющей малое T_1. Яркая демонстрация этого способа заключается в использовании порошкообразного образца CsCl, для которого в земном поле $T_1(Cl^{35}) = 3{,}5$ *сек*, $T_1(\mathrm{Cs}) = 9$ *мин*, а $T_1(\text{общее}) = 20$ *сек*. Если в начальный момент обе системы были неполяризованы, то путём многократного быстрого удаления образца из магнитного поля и обратного помещения его на время 6 *сек* в зазор магнита можно поляризовать ядра Cs за 2 *мин* до величины $0{,}7M_0$, которая обычным способом достигается за время ~ 10 *мин*.

Аналогичным образом ядра Li^6, которые имеют изотопическую распространённость около 7%, можно поляризовать путём теплового смешения с системами ядер F^{19} и Li^7. Малая величина магнитного момента и малая распространённость ядер Li^6 приводят к тому, что для их полной поляризации достаточно одного акта смешения. Точно так же можно приготовить состояния с отрицательной температурой путём обращения вектора намагниченности Li^7 и F^{19} методом быстрого прохождения до смешения. Опыт показывает, что будучи однажды поляризованным в сильном поле (12 000 *эрстед*) при температуре решётки 77° K, образец может затем целый день находиться при 300° K в поле в несколько тысяч эрстед без заметного уменьшения поляризации. В этом случае образец характеризуется очень большим T_1, и практически трудно поляризовать его другим путём, кроме смешения.

§ 5. ДИНАМИКА ТЕПЛОВЫХ СПИН-СПИНОВЫХ ПРОЦЕССОВ

Из опытов A, B, C и D можно заключить, что понятие спиновой температуры имеет реальный физический смысл и в пределах его применимости может оказаться весьма полезным. Мы не рассматривали трудную проблему динамики изэнтропического размагничивания, решение которой, например, могло бы дать количественное предсказание зависимости времени смешения от величины остаточного поля. В качестве обычного критерия для максимальной скорости изменения внешнего поля, при которой система спинов оставалась бы во внутреннем тепловом равновесии, можем написать неравенство

$$\frac{dH}{dt} \ll \gamma H_L^2, \tag{V.27}$$

которое выражает то обстоятельство, что ларморовская частота спинов γH_L в локальном поле велика по сравнению с обратной величиной времени $\theta = H_L/(dH/dt)$, необходимого для прохождения спиновых энергетических уровней. Сразу же можно сказать, что условие (V.27) удовлетворяется в опытах C и D, где размагничивание было действительно изэнтропическим, и нарушается при очень быстром обращении поля, с помощью которого в опыте B создавалась отрицательная температура. Для учёта динамики спиновой калориметрии требуется ещё бо́льшая теоретическая работа, хотя некоторые интересные попытки в этом направлении были уже сделаны.

В качестве примера отметим, что величина времени смешения τ в LiF [8] в поле

75 *эрстед* оказалась равной 6 *сек* [6], что в столь сильном поле кажется на первый взгляд слишком малой величиной.

Наиболее вероятным механизмом установления теплового равновесия между ядерными спинами F^{19} и Li^7, по-видимому, являются взаимные переворачивания в противоположных направлениях двух таких спинов, при которых не сохраняется зеемановская энергия. Эти переходы связаны с конечной шириной резонанса каждого спина и перекрытием между крыльями их резонансных линий. Вероятность $W \approx 1/\tau$ таких переворачиваний должна быть равной вероятности аналогичных переворачиваний одинаковых спинов, при которых сохраняется зеемановская энергия, т. е. $\sim 1/T_2$, умноженной на фактор перекрытия порядка

$$\frac{\int G_{\mathrm{F}}(\nu_{\mathrm{F}}+u)G_{\mathrm{Li}}(\nu_{\mathrm{Li}}+u)\,du}{G_{\mathrm{F}}(\nu_{\mathrm{F}})}. \tag{V.28}$$

Функции G_{F} и G_{Li} — нормированные функции формы резонансной линии каждого спина с центрами в ν_{F} и ν_{Li} соответственно.

В случае гауссовой формы линии для каждого резонанса выражение (V.28) охватывает две гауссовые кривые и даёт (если пренебрегать множителями порядка единицы)

$$\exp\left(-\frac{(\nu_{\mathrm{F}}-\nu_{\mathrm{Li}})^2}{2\Big[\left\langle\Delta\nu_{\mathrm{F}}^2\right\rangle+\left\langle\Delta\nu_{\mathrm{Li}}^2\right\rangle\Big]}\right), \tag{V.28a}$$

где $\langle\Delta\nu_{\mathrm{F}}^2\rangle$ и $\langle< \Delta\nu_{\mathrm{Li}}^2\rangle$ — вторые моменты каждой резонансной линии.

В поле 75 *эрстед* разность $(\nu_{\mathrm{F}}-\nu_{\mathrm{Li}})$ в несколько раз больше общей ширины линии (V.28a). Вследствие быстрого спадания гауссовой кривой вдали от резонанса перекрытие между резонансными кривыми F^{19} и Li^7 очень мало, и величина τ получается на много порядков больше измеренной в действительности.

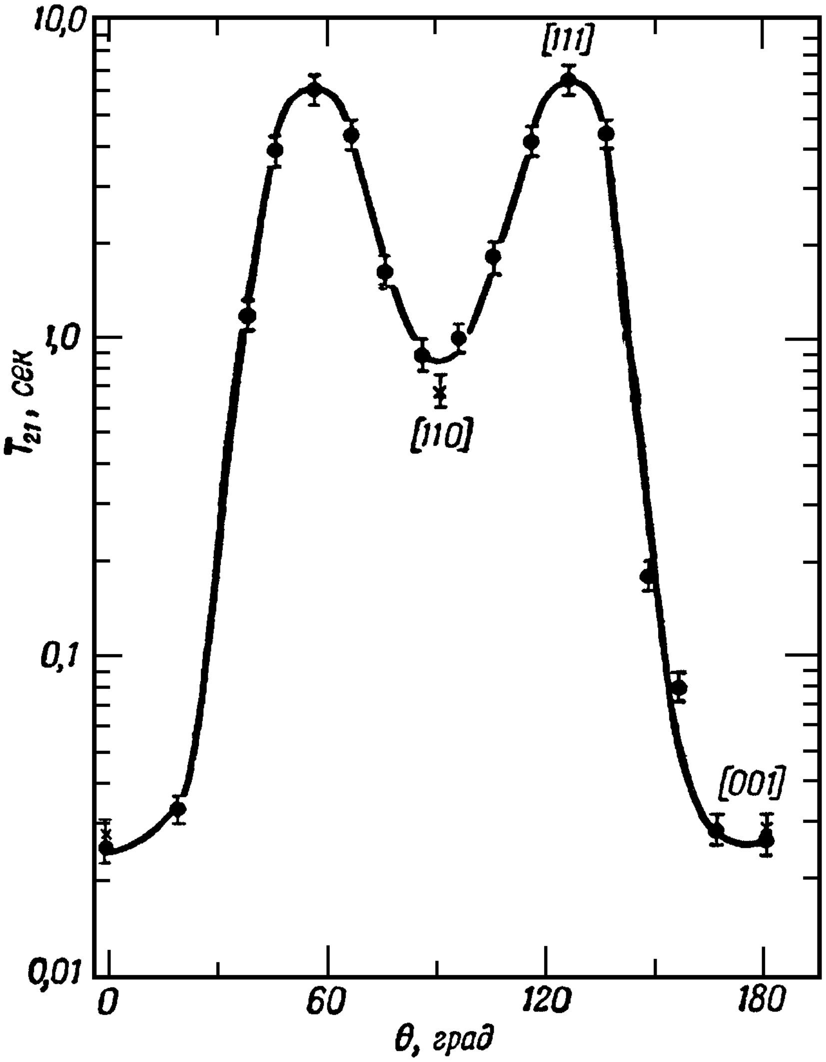
Однако можно рассмотреть одновременное переворачивание двух спинов Li^7 и одного спина F^{19} — процесс, соответствующий более высокому порядку теории возмущений. Энергия $h(\nu_{\mathrm{F}}-2\nu_{\mathrm{Li}})$, требуемая для такого трёхспинового процесса, почти в 3 раза меньше энергии $h(\nu_{\mathrm{F}}-\nu_{\mathrm{Li}})$, необходимой для предыдущего процесса. Можно думать, что этот трёхспиновый процесс вызывается перекрытием резонансной линии F^{19} и побочной линии в спектре Li^7 на частоте $2\nu_{\mathrm{Li}}$.

Причину возникновения этих побочных линий, интенсивность которых в $\langle\Delta\nu^2\rangle/\nu^2$ раз меньше интенсивности главной линии, мы рассмотрели в гл. IV, при обсуждении возможности укорачивания дипольного гамильтониана с целью найти вклад побочных линий во второй момент главной линии. Несмотря на то что интенсивность побочной линии меньше интенсивности главной линии в $\langle\Delta\nu^2\rangle/\nu^2$ раз, её вклад в скорость релаксации оказывается существенным вследствие громадного увеличения экспоненциального множителя при замене $(\nu_{\mathrm{F}}-\nu_{\mathrm{Li}})^2$ на $(\nu_{\mathrm{F}}-2\nu_{\mathrm{Li}})^2$. Таким образом получим

$$\frac{1}{\tau}\approx\frac{1}{T_2}\,\frac{\left\langle\Delta\nu_{\mathrm{Li}}^2\right\rangle}{\nu_{\mathrm{Li}}^2}\exp\left(-\frac{(\nu_{\mathrm{F}}-2\nu_{\mathrm{Li}})^2}{2\Big[\left\langle\Delta\nu_{\mathrm{F}}^2\right\rangle+\left\langle\Delta\nu_{\mathrm{Li}}^2\right\rangle\Big]}\right). \tag{V.29}$$

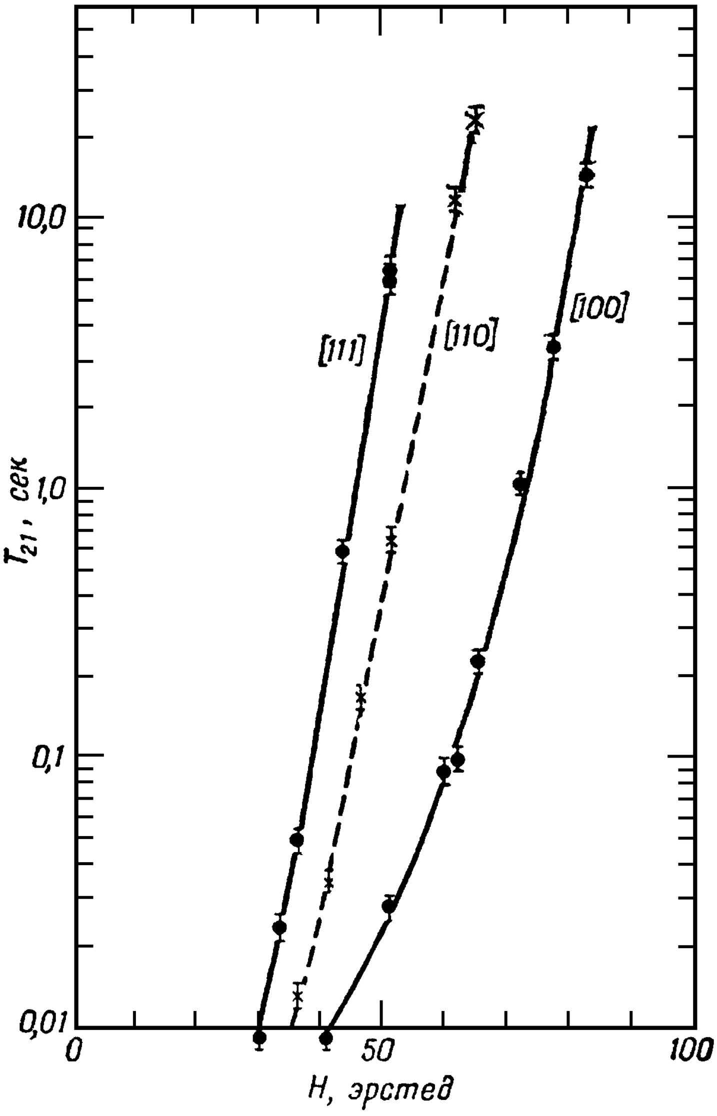
Найденная по этой формуле величина $\tau = 6$ *сек* для 75 *эрстед* совпадает с измеренной и уменьшается с уменьшением внешнего поля, согласно (V.29). Ввиду грубости модели такое согласие с экспериментом вполне удовлетворительно и, видимо, основная идея о роли трёхспиновых процессов является по существу правильной.

Тщательные измерения, в которых было уделено внимание ориентации кристалла относительно поля, кроме очень резкого изменения времени смешения τ с изменением



Фиг. 26. Зависимость времени перекрёстной релаксации T_{21} от θ — угла поворота оси $[00\bar{1}]$ в плоскости $(1\bar{1}0)$ кристалла LiF (кристалл B) в поле $51{,}7 \pm 0{,}5$ *эрстед*. • — кристалл B; × — кристалл A; направления [110] и [001] в случае кристалла A указаны у экспериментальных точек.

постоянного поля H_0, свидетельствуют об очень сильной анизотропии времени смешения τ [10] (или, как его ещё называют, времени перекрёстной релаксации T_{21}) [8]. На фиг. 26 приведена зависимость T_{21} от ориентации поля, демонстрирующая общее изменение более чем в 500 раз. Наибольшая величина T_{21} получается, как и можно было ожидать, при направлении поля вдоль [111], когда резонансные линии каждого спина являются наиболее узкими, а их перекрытие — наименьшим. На фиг. 27 изображена зависимость T_{21} от поля для трёх ориентаций кристалла. Эта зависимость с хорошей точностью может быть представлена законом Гаусса $T_{21} \sim \exp(\alpha^2 H_0^2)$ для направлений [111] и [110], но не для [100]. (В этих измерениях были использованы два разных монокристалла LiF, обозначенных буквами A и B.)



Фиг. 27. Зависимость времени перекрёстной релаксации T_{21} от поля H_0 для трёх ориентаций кристалла. Для кристалла B выбрано направление [111]; для кристалла A — направления [110] и [100].

ГЛАВА VI

ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

До сих пор мы почти совсем не обращали внимания на магнитные взаимодействия ядерных спинов с электронными токами и на их электростатические взаимодействия с электронными зарядами. Поскольку ядра обладают магнитными моментами, то они чувствительны к магнитным полям, создаваемым спинами и орбитальными токами электронов. Атомные ядра не обладают электрическими дипольными моментами по причинам, которые будут вскоре рассмотрены, и поэтому нечувствительны к однородным электрическим полям. Однако они могут обладать квадрупольными электрическими моментами, на которые существенно влияют неоднородные электрические поля (в частности, создаваемые электронными облаками), приводя к появлению заметных вращательных моментов. Связывая электронную систему с системой ядерных спинов, эти взаимодействия могут проявляться при изучении любой из упомянутых систем.

Предположение о существовании магнитного взаимодействия электронов с ядрами было высказано ещё в 1924 г. для объяснения наблюдавшейся в оптических спектрах сверхтонкой структуры. Позже отклонения от простого правила интервалов, которое вытекало из предположения о чисто магнитном характере взаимодействия, привели к мысли о существовании добавочного электростатического взаимодействия между зарядом электрона и ядерным квадрупольным моментом. Влияние этого взаимодействия обнаруживается также и при изучении структуры вращательных спектров молекул. Наконец, с открытием сверхтонкой структуры резонансных линий электронного парамагнитного резонанса появилась возможность получить значительную информацию о природе таких взаимодействий. В рамках настоящей книги эти взаимодействия будут рассмотрены с другой стороны, а именно с точки зрения их влияния на ядерные переходы.

А. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

§ 1. ГАМИЛЬТОНИАН

Энергетические уровни атомов обычно находят при упрощённом предположении о точечном ядре, обладающем зарядом Ze. Изменения в структуре атомных энергетических уровней, вызванные конечными размерами ядра, чрезвычайно малы. Для отличных от нуля ядерных спинов эти изменения лучше всего наблюдать путём снятия вырождения атомных уровней, связанных с различной ориентацией ядерного спина. Гамильтониан, характеризующий расщепление этих уровней, может быть получен на основании принципа соответствия следующим образом.

Если описывать ядро и электронное облако как два классических распределения зарядов $\varrho_n(\mathbf{r}_n)$ и $\varrho_e(\mathbf{r}_e)$, то их взаимная электростатическая энергия определяется выражением

$$W_E = \iint \frac{\varrho_e(\mathbf{r}_e)\varrho_n(\mathbf{r}_n)}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|}\, d\mathbf{r}_e\, d\mathbf{r}_n, \tag{VI.1}$$

знаменатель в котором можно разложить в ряд с помощью классической формулы

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{1}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_n, \varphi_n) Y_l^m(\theta_e, \varphi_e), \tag{VI.2}$$

где символы $r_<$ и $r_>$ означают, что большее из двух чисел r_e или r_n стоит в знаменателе, а меньшее — в числителе. Полагая, что электрон слабо проникает внутрь ядра, можно принять $r_e > r_n$ и записать

$$W_E = \sum_{l,m} A_l^m B_l^{m*},$$

где

$$\begin{aligned} A_l^m &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int \varrho(\mathbf{r}_n) r_n^l Y_l^m(\theta_n, \varphi_n)\, d\mathbf{r}_n, \\ B_l^m &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int \varrho(\mathbf{r}_e) r_e^{-(l+1)} Y_l^m(\theta_e, \varphi_e)\, d\mathbf{r}_e. \end{aligned} \tag{VI.3}$$

Если состояние ядра описывается волновой функцией $\psi_n(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_A)$ от координат каждого A-го нуклона, входящего в его состав, то плотность ядерного заряда можно выразить в виде ожидаемого значения оператора плотности заряда в точке $\mathbf{r}_n$

$$\varrho(\mathbf{r}_n) = \left\langle \psi_n \left| \sum_{i=1}^{A} e_i \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_i) \right| \psi_n \right\rangle, \tag{VI.4}$$

где $e_i = e$ — для протона и равно нулю для нейтрона. Используя (VI.3) и (VI.4), можно записать A_l^m в виде ожидаемого значения $A_l^m = \langle \mathscr{A}_l^m \rangle$, в котором ядерный оператор $\mathscr{A}_l^m$ определяется выражением

$$\mathscr{A}_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_i e_i R_i^l Y_l^m(\Theta_i, \boldsymbol{\Phi}_i). \tag{VI.5}$$

Здесь R_i, Θ_i, $\boldsymbol{\Phi}_i$ — сферические координаты A-го нуклона. Аналогично B_l^m представляет собой ожидаемое значение электронного оператора $\mathscr{B}_l^m$

$$\mathscr{B}_l^m = -e\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{i=1}^{N} r_i^{-(l+1)} Y_l^m(\theta_i, \varphi_i), \tag{VI.6}$$

где r_i, θ_i, φ_i — координаты электронов. Энергия электростатического взаимодействия между электронами и ядром определяется ожидаемым значением гамильтониана

$$\mathscr{H}_E = \sum_{l,m} \mathscr{A}_l^m \mathscr{B}_l^{m*}. \tag{VI.7}$$

Из выражений (VI.5) и (VI.6) видно, что операторы $\mathscr{A}_l^m$ и $\mathscr{B}_l^m$ преобразуются при вращении координатных осей так же, как сферические гармоники порядка l; последнее является определением тензорных операторов порядка l. Тензорный оператор $\mathscr{A}_l$, имеющий $(2l+1)$ компонент $\mathscr{A}_l^m$, называется мультипольным моментом ядра порядка l. Хотя для расчёта расщеплений атомных энергетических уровней достаточно только знания величины $A_l^m = \langle \mathscr{A}_l^m \rangle$ ядерного мультипольного оператора, вычисленной с

помощью волновой функции собственного состояния ядра, этот оператор также обладает отличными от нуля недиагональными матричными элементами для некоторых ядерных состояний с различной энергией. Рассмотрение этих матричных элементов, отвечающих γ-переходам между такими состояниями, выходит за рамки настоящей книги.

Если предположить, что стационарные ядерные состояния имеют вполне определённые чётности (это, по-видимому, хорошо установлено экспериментально), то для диагональных матричных элементов $A_l^m = \langle \mathscr{A}_l^m \rangle$ нечётные значения l будут запрещены. В частности, ядро не должно иметь постоянного электрического дипольного момента ($l = 1$), что согласуется с экспериментальными данными [1]. Недиагональные матричные элементы оператора электрического дипольного ядерного момента для перехода между ядерными состояниями с различными чётностями, конечно, могут существовать. Дальнейшая информация о величинах матричных элементов ядерных мультипольных операторов и налагаемые на них ограничения вытекают из тензорного характера этих операторов и основываются на следующей фундаментальной теореме [2].

Рассмотрим два множества $|\alpha, J\rangle$ и $|\alpha', J'\rangle$, где α и α' — собственные значения операторов или набора операторов, коммутирующих друг с другом и с оператором момента J. (В частности, может быть $\alpha = \alpha'$ и $J = J'$.) Для заданных α, α' и J, J' можно определить $(2J+1)(2J'+1)(2l+1)$ чисел, которые представляют собой различные матричные элементы $(2l + 1)$ составляющих тензорного оператора $\mathscr{A}_l$. Теорема утверждает, что такой набор матричных элементов для любого тензорного оператора $\mathscr{A}_l$ отличается от набора для любого другого тензорного оператора $\mathscr{A}_l'$ только постоянным множителем вида $\langle \alpha J || \mathscr{A}_l || \alpha' J' \rangle$. Точнее, можно показать, что матричный элемент $\langle \alpha' J' M' | \mathscr{A}_l^m | \alpha J M \rangle$, $M = J_z$, $M' = J_z'$, равен

$$\langle \alpha' J' M' | \mathscr{A}_l^m | \alpha J M \rangle = \langle J l M m | J l J' M' \rangle \langle \alpha' J' || \mathscr{A}_l || \alpha J \rangle; \tag{VI.8}$$

здесь первый множитель является хорошо известным коэффициентом Клебша–Гордана, используемым при сложении моментов. В частности, из хорошо известных свойств этого сложения следует, что для отличия от нуля матричного элемента (VI.8) необходимо, чтобы

$$|J - J'| \leqslant l \leqslant |J + J'|.$$

Отсюда видно, что для ядерного спина I величины $A_l^m = \langle \mathscr{A}_l^m \rangle$ будут отличны от нуля только когда $l \leqslant 2I$. Таким образом, ядра со спином $I \geqslant 1$ будут иметь квадрупольные моменты, ядра с $I \geqslant 2$ — моменты 4-го порядка и т. д. Член электростатического взаимодействия между электроном и ядром с $l = 0$ соответствует взаимодействию с точечным зарядом Ze. Поскольку радиус ядра R много меньше электронного радиуса a, различные члены, входящие в выражение W_E (VI.3), быстро уменьшаются с ростом l приблизительно как $(R/a)^l$. Этим объясняется небольшое число экспериментальных доказательств электростатических взаимодействий с $l > 2$. Однако нет оснований сомневаться в их существовании. Если нет твёрдых доказательств существований диагональных элементов $A_l^m = \langle \psi_n | \mathscr{A}_l^m | \psi_n \rangle$ для $l > 2$, то существование недиагональных элементов $\langle \psi_n | \mathscr{A}_4^m | \psi_{n'} \rangle$ для перехода между двумя ядерными состояниями ψ_n и $\psi_{n'}$ подтверждается наблюдаемыми мультипольными электрическими переходами (например, E_4) между такими состояниями.

В дальнейшем будут рассматриваться только квадрупольные взаимодействия. Составляющие $\mathscr{A}_2^m$ оператора ядерного квадрупольного момента можно переписать в ви-

де

$$\mathscr{A}_2^{\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{4} \sum_i e_i (x_i \pm i y_i)^2,$$
$$\mathscr{A}_2^{\pm 1} = \frac{\sqrt{6}}{2} \sum_i e_i z_i (x_i \pm i y_i), \qquad \text{(VI.9)}$$
$$\mathscr{A}_2^{0} = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3z_i^2 - r_i^2).$$

В соответствии с теоремой о тензорных операторах $\mathscr{A}_2^m$ имеет для ядерного состояния со спином I в пределах множества $(2I+1)$ подсостояний $I_z = m$ те же самые матричные элементы, что и эрмитовский тензорный оператор, образованный из компонент вектора $\mathbf{I}$ (мы опускаем индекс $l = 2$)

$$Q^{\pm 2} = \alpha \frac{\sqrt{6}}{4} (I_\pm)^2, \qquad Q^{\pm 1} = \alpha \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I_\pm + I_\pm I_z),$$
$$Q^0 = \frac{1}{2} \alpha \big[3I_z^2 - I(I+1)\big].$$

Постоянная α определяется, например, из условия, что Q^0 и $\mathscr{A}_2^0$ имеют одинаковую ожидаемую величину в подсостоянии $I_z = I$, обозначаемом как $|II\rangle$. Обычно принято обозначать символом eQ число

$$eQ = \left\langle II \left| \sum_{i=1}^{A} e_i \big(3z_i^2 - r_i^2\big) \right| II \right\rangle.$$

Записывая

$$eQ = 2\big\langle II \big| \mathscr{A}_2^0 \big| II \big\rangle = 2\big\langle II \big| Q^0 \big| II \big\rangle = \alpha \big\langle II \big| 3I_z^2 - I(I+1) \big| II \big\rangle, \qquad \text{(VI.10)}$$

получаем

$$\alpha = \frac{eQ}{I(2I-1)}$$

и

$$Q^{\pm 2} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} I_\pm^2,$$
$$Q^{\pm 1} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I_\pm + I_\pm I_z), \qquad \text{(VI.11)}$$
$$Q^{0} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{1}{2} \big[3I_z^2 - I(I+1)\big].$$

Составляющие $\mathscr{B}_2^m$ «электронного» тензора (VI.6) можно переписать точно так же, как $\mathscr{A}_2^m$ в (VI.9). Тогда становится очевидным, что

$$\mathscr{B}_2^0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \frac{e_i \big(3z_i^2 - r_i^2\big)}{r_i^6} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathscr{V}}{\partial z^2} \right)\bigg|_{r=0} = \frac{1}{2} \mathscr{V}_{zz}, \qquad \text{(VI.12)}$$

где $\mathscr{V}(z, y, z)$ — электростатический потенциал, создаваемый электронами в точке x, y, z. Величина $\mathscr{V}_{zz}$ в выражении (VI.12) является ещё оператором. Его ожидаемое

значение V_{zz}, которое представляет собой *число*, находится путём вычисления собственного значения $V_{zz} = \langle \psi_e | \mathscr{V}_{zz} | \psi_e \rangle$ с помощью электронной волновой функции. Легко показать, что

$$\begin{aligned} \mathscr{B}_2^{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}}(\mathscr{V}_{xx} - \mathscr{V}_{yy} \pm 2i\mathscr{V}_{xy}), \\ \mathscr{B}_2^{\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\mathscr{V}_{xz} \pm i\mathscr{V}_{yz}). \end{aligned} \tag{VI.13}$$

Гамильтониан (VI.7), описывающий квадрупольное взаимодействие, можно записать в виде

$$\mathscr{H}_2 = \sum_{m=-2}^{2} \mathscr{A}_2^m \mathscr{B}_2^{-m} = \sum_{m=-2}^{2} Q^m \mathscr{B}_2^{-m}, \tag{VI.14}$$

где Q^m и $\mathscr{B}_2^m$ определяются формулами (VI.11)–(VI.13). Пользуясь этими выражениями, (VI.14) можно переписать в виде

$$\mathscr{H}_2 = \sum_{j,\,k} \left(\frac{\partial^2 \mathscr{V}}{\partial x_j \, \partial x_k} \right) \Bigg|_{r=0} Q_{jk}, \tag{VI.15}$$

где

$$Q_{jk} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[\frac{3}{2}(I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I(I+1) \right]$$

представляет собой тензор в декартовых координатах с равным нулю шпуром. Тензорным оператором с нулевым шпуром $(\partial^2 \mathscr{V} / \partial x_j \partial x_k)|_{r=0}$ называется тензор градиента электрического поля в начале координат. Выражение (VI.15) можно получить более прямым путём, если записать классическое взаимодействие (VI.1) в виде

$$W_E = \int \varrho_n(\mathbf{r}_n) V(\mathbf{r}_n) \, d\mathbf{r}_n, \tag{VI.16}$$

где $V(\mathbf{r}_n)$ — потенциал, создаваемый электроном в точке $\mathbf{r}_n$ внутри ядра. Разлагая в ряд

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_j x_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right) \Bigg|_0 + \frac{1}{2} \sum_{j,\,k} x_j x_k \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \, \partial x_k} \right) \Bigg|_0 \tag{VI.17}$$

и пользуясь фундаментальной теоремой о замене тензора с нулевым шпуром $[x_j x_k - (r^2/3)\delta_{jk}]$ пропорциональным ему тензором

$$\frac{1}{2}(I_j I_k + I_k I_j) - \frac{1}{3} I(I+1)\delta_{jk},$$

непосредственно получим выражение (VI.15).

Разложение по сферическим гармоникам имеет преимущество перед разложением в ряд Тейлора (VI.17), так как позволяет ясно увидеть в (VI.11) различные не равные нулю матричные элементы взаимодействия. Оно также является единственным однозначным способом определения ядерных электрических мультиполей выше второго порядка (это преимущество носит скорее академический характер). В дальнейшем в качестве гамильтониана квадрупольного взаимодействия мы будем пользоваться выражениями как (VI.14), так и (VI.15). Выше уже отмечалось, что квадрупольное взаимодействие, представляемое членами с $l = 2$ в (VI.7), очень мало и его можно обнаружить только потому, что оно вызывает расщепление вырожденного уровня.

В этом случае применима теория возмущений первого порядка. При этом следует рассматривать матричные элементы гамильтониана возмущения только для переходов между состояниями, принадлежащими к вырожденной совокупности. Поскольку рассматриваются ядерные состояния, то можно заменить (согласно (VI.11)) операторы $\mathscr{A}_2^m$ эквивалентными операторами Q^m, действующими на параметры, определяющие ориентацию ядерного спина.

Что касается электронного состояния, то оно может быть как вырожденным, так и невырожденным. Оно будет вырожденным для свободных атомов или молекул с неравным нулю моментом J, причём вырождение связано с наличием вращательной симметрии. Таким образом, при отсутствии квадрупольного взаимодействия имеется вырожденное множество $(2J+1)$ электронных волновых функций. Для этого множества электронные операторы $\mathscr{B}_2^m$ или $\mathscr{V}_{jk}$ могут быть заменены тензорными операторами, построенными из компонент J_x, J_y, J_z тем же способом, что операторы Q^m в (VI.11) или Q_{jk} в (VI.15), которые строятся из составляющих I.

Так, для одного электрона с орбитальным моментом l, описываемого набором $(2l+$ $+1)$ волновых функций $f(r)Y_l^m(\theta,\varphi)$, можно заменить

$$\mathscr{V}_{jk} = -\frac{e\left(3x_jx_k - r^2\delta_{jk}\right)}{r^5}$$

эквивалентным тензором

$$E_{jk} = \beta\left[\frac{3}{2}(l_jl_k + l_kl_j) - \delta_{jk}l(l+1)\right], \tag{VI.18}$$

где β легко находится

$$\beta = e\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle\frac{2}{(2l+3)(2l-1)}, \tag{VI.19}$$

а

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle = \int\limits_0^\infty f^2(r)\frac{1}{r^3}\,r^2\,dr.$$

В этом случае гамильтониан взаимодействия можно переписать в виде

$$\begin{aligned}\mathscr{H} = e^2Q\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle&\frac{1}{(2l+3)(2l-1)I(2I-1)}\times\\ \times&\left[3(\mathbf{l}\cdot\mathbf{I})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{l}\cdot\mathbf{I}) - l(l+1)I(I+1)\right].\end{aligned} \tag{VI.20}$$

При получении (VI.20) использованы перестановочные соотношения для компонент векторов $\mathbf{l}$ и $\mathbf{I}$. Для s-электрона ($l=0$) квадрупольное взаимодействие отсутствует. Поскольку эти электроны являются единственными, волновые функции которых не обращаются в нуль в месте расположения ядра, то при выводе выражения для мультипольного взаимодействия проникновением электрона внутрь ядра можно пренебречь. Для любой атомной или молекулярной системы с общим моментом количества движения J квадрупольное взаимодействие можно записать в общем виде

$$\mathscr{H} = e^2Q\xi\left[3(\mathbf{J}\cdot\mathbf{I})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{J}\cdot\mathbf{I}) - J(J+1)I(I+1)\right]. \tag{VI.21}$$

где постоянная ξ зависит от деталей электронной структуры атома или молекулы.

С другой стороны, в плотном веществе, за исключением некоторых парамагнитных веществ (например, редких земель), орбитальное вырождение, вообще говоря, отсутствует, и операторы $\mathscr{V}_{jk}$ (или $\mathscr{B}_2^m$) можно заменить их ожидаемыми значениями V_{jk}, взятыми при помощи одной волновой функции, описывающей невырожденное электронное состояние. Вследствие этого градиент электрического поля в месте расположения ядра трактуется для плотного вещества классически, а для свободных атомов и молекул — квантовомеханически.

Если ввести постоянные

$$\begin{aligned} V^0 &= \frac{1}{2}V_{zz} = \frac{1}{2}\langle \mathscr{V}_{zz}\rangle, \\ V^{\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(V_{zx} \pm iV_{zy}), \\ V^{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}}(V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}), \end{aligned} \tag{VI.22}$$

то квадрупольное взаимодействие в плотном веществе можно записать в виде

$$\mathscr{H} = \sum_m Q^m V^{-m}, \tag{VI.23}$$

где Q^m определяется выражением (VI.11). До сих пор ориентация осей $Oxyz$ была произвольной. Если выбрать в качестве осей координат $OXYZ$ главные оси симметричного тензора V_{ij} так, что $V_{XZ} = V_{YZ} = V_{XY} = 0$, обозначить эти оси так, чтобы $|V_{ZZ}| \geqslant |V_{XX}| \geqslant |V_{YY}|$ и ввести $eq = V_{ZZ}$, $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$, то гамильтониан квадрупольного взаимодействия будет иметь вид

$$\mathscr{H} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left[3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta\big(I_+^2 + I_-^2\big)\right]. \tag{VI.24}$$

Случай $\eta = 0$ соответствует аксиальной симметрии ядерного окружения. Из уравнения Лапласа $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$ в случае кубической симметрии окружения ядра следует, что $V_{XX} = V_{YY} = V_{ZZ} = 0$, и квадрупольное взаимодействие отсутствует. Из вышесказанного вытекает

$$0 \leqslant \eta \leqslant 1.$$

Существует две теоретические задачи, связанные с квадрупольными взаимодействиями, которые описываются гамильтонианом (VI.24). Первая задача состоит в исследовании влияния только одного квадрупольного взаимодействия, описываемого гамильтонианом (VI.24), или в комбинации с зеемановским и спин-спиновым взаимодействиями на энергетические уровни, релаксацию и ширину резонансных линий ядерных спинов. Эта задача будет рассмотрена несколько подробнее ниже. Другая — состоит в вычислении постоянных q и n (необходимых для экспериментального определения ядерного квадрупольного момента Q) либо из общих положений теории, либо из других экспериментальных данных об исследуемом веществе. Эта трудная задача относится скорее к физике твёрдого тела и теоретической химии, чем к собственно ядерному магнетизму. Потому мы ограничимся лишь несколькими замечаниями, отсылая читателя для более подробного ознакомления к работам [3, 4].

§ 2. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В первом приближении можно считать, что в ионных кристаллах электронные оболочки отдельных ионов имеют сферическую симметрию, и квадрупольные взаимодействия их со своими собственными ядрами отсутствуют. Градиент электрического

поля в месте расположения ядра создаётся в этом случае исключительно зарядами, внешними по отношению к данному иону: соседними ионами в кристаллах с симметрией ниже кубической или дефектами в кубических кристаллах. Эти заряды (предполагается для простоты, что их положения фиксированы в пространстве) создают в месте расположения ядра данного иона градиент электрического поля, описываемый тензором V_{ik}^e (значок e означает внешний). Соответствующее квадрупольное взаимодействие, согласно (VI.15), даётся равенством

$$\mathscr{H}^e = \sum_{j,k} Q_{jk} V_{jk}^e.$$

Однако существует добавочный вклад в квадрупольное взаимодействие, обусловленный искажениями сферической электронной оболочки иона внешними зарядами. Пусть $\mathscr{V}_{jk}$ — *оператор*, описывающий градиент электрического поля, созданный электронами иона в месте расположения ядра. Ожидаемое значение $V_{jk}^0 = \langle \psi_0 | \mathscr{V}_{jk} | \psi_0 \rangle$ равно нулю благодаря сферической симметрии невозмущённой волновой функции иона ψ_0, вычисленной в отсутствие внешних зарядов. Если действие внешних зарядов на ион можно рассматривать как возмущение, то новая волновая функция в первом приближении будет равна $(\psi_0 + \psi_1)$, где ψ_1 мало и без ущерба общности её можно считать ортогональной к ψ_0. Новые значения градиента ионного поля будут равны

$$V_{jk} = \langle \psi_0 + \psi_1 | \mathscr{V}_{jk} | \psi_0 + \psi_1 \rangle \approx 2 \langle \psi_0 | \mathscr{V}_{jk} | \psi_1 \rangle. \tag{VI.25}$$

Пусть $\mathscr{H}_0$ и E_0 — невозмущённый гамильтониан и энергия иона соответственно; $\mathscr{H}_1$ — оператор возмущения, описывающий электростатическое взаимодействие между внешними зарядами и ионом; E_1 — изменение энергии первого порядка. Из уравнения

$$(\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1)(\psi_0 + \psi_1 + \ldots) = (E_0 + E_1 + \ldots)(\psi_0 + \psi_1 + \ldots)$$

получим

$$(\mathscr{H}_0 - E_0)\psi_1 = (E_1 - \mathscr{H}_1)\psi_0,$$
$$\psi_1 = (\mathscr{H}_0 - E_0)^{-1}(E_1 - \mathscr{H}_1)\psi_0.$$

Используя (VI.25) для градиента ионного поля V_{jk}, получаем

$$V_{jk} = 2 \big\langle \psi_0 \big| \mathscr{V}_{jk} (\mathscr{H}_0 - E_0)^{-1} (E_1 - \mathscr{H}_1) \big| \psi_0 \big\rangle. \tag{VI.26}$$

Поскольку ψ_0 и $(\mathscr{H}_0 - E_0)$ сферически симметричны и $\mathscr{V}_{jk}$ — тензорный оператор порядка $l = 2$, то вклад в (VI.26) будет давать только та часть $\mathscr{H}_1$, которая преобразуется как сферическая гармоника второго порядка. Выполняя разложение электростатического взаимодействия $\mathscr{H}_1$ по мультиполям для этой части, получаем

$$\frac{1}{6} \sum_{j,k} V_{jk}^e q_{jk},$$

где q_{jk} — компонента оператора электронного квадрупольного момента иона, определяемая выражением

$$q_{jk} = -e \sum \big(3x_j^s x_k^s - (r^s)^2 \delta_{jk} \big).$$

Подставляя эти выражения в (VI.26), найдём линейное соотношение между градиентом внешнего поля V^e_{jk} и градиентом V_{jk}, создаваемым искажённым ионом

$$V_{jk} = \sum_{j',k'} \gamma_{jk,j'k'} V^e_{j'k'},$$

где

$$\gamma_{jk,j'k'} = 2\left\langle \psi_0 \middle| \mathscr{V}_{jk}(\mathscr{H}_0 - E_0)^{-1}\,\frac{1}{6}\,q_{j'k'} \middle| \psi_0 \right\rangle.$$

Учитывая тензорный характер $\mathscr{V}_{jk}$ и $q_{j'k'}$, получаем

$$\gamma_{jk,j'k'} = \gamma\delta_{jj'}\delta_{kk'}.$$

Тогда наведённый градиент $V_{jk} = \gamma V^e_{jk}$, а общий градиент равен

$$(1+\gamma)V^e_{jk}.$$

Величину γ называют антиэкранирующим множителем. Его значения подсчитывались различными авторами (см. [3]). Этот множитель мал и отрицателен для ионов с электронной оболочкой гелия, и становится положительным и очень большим для тяжёлых ионов (γ приблизительно равно 4 для Na^+, 70 для Rb^+, 140 для Cs^+).

Как и в большинстве расчётов атомных структур, вместо теории возмущений может быть использован вариационный метод [5]. В этом случае для описания основного состояния иона в присутствии внешних зарядов используется видоизмененная функция $\psi = \alpha(\psi_0 + \psi_1)$. Функция ψ_0 является невозмущённой волновой функцией основного состояния иона, α — коэффициент нормировки, а ψ_1 — пробная функция, вид которой выбирается из рассмотрения симметрии и также из соображений простоты. Ожидаемое значение $\langle\psi|\mathscr{H}|\psi\rangle$, где $\mathscr{H}$ теперь включает взаимодействие внешних зарядов с ионом, минимизируется по отношению к параметрам, содержащимся в ψ_1. Когда ψ_1 определена таким способом, ожидаемое значение взаимодействия иона с ядерным квадрупольным моментом вычисляется затем с помощью уточнённой функции ψ.

Иногда считают (см. [3]), что наведённое квадрупольное взаимодействие вызвано следующими двумя эффектами.

1) Ядерный квадрупольный момент поляризует ионную оболочку, которая приобретает квадрупольный момент, пропорциональный ядерному квадрупольному моменту Q. Этот электронный квадрупольный момент взаимодействует с внешним градиентом V^e_{ij}. Это взаимодействие является билинейной функцией Q и V^e_{ij}.

2) Внешний градиент поляризует также ионную оболочку, которая, будучи искажённой, создаёт в месте расположения ядра градиент, пропорциональный V^e_{ij}. Благодаря взаимодействию ядерного момента Q с этим градиентом в гамильтониане взаимодействия появляется второй член, билинейный по V^e_{ij} и Q, который оказывается в точности равным предыдущему члену. Хотя это рассуждение и является прозрачным, но тем не менее оно может создать ошибочное впечатление, что в вычислениях необходимо учитывать искажение электронной волновой функции ядерным квадрупольным моментом. На самом деле электронные волновые функции иона, искажённые внешними зарядами, и ожидаемое значение $\langle\psi_0+\psi_1|\mathscr{V}_{ij}|\psi_0+\psi_1\rangle$ градиента поля иона рассчитываются в отсутствие ядерного квадрупольного момента. Два эффекта 1) и 2) рассмотренной выше картины соответствуют наличию в $\langle\psi_0+\psi_1|\mathscr{V}_{ij}|\psi_0+\psi_1\rangle$ двух перекрёстных членов.

§ 3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Молекулярный кристалл в первом и грубом приближении можно рассматривать как ансамбль независимых молекул. Поэтому величины квадрупольных взаимодействий, измеренные в кристалле при помощи магнитного резонанса, будут мало отличаться от тех же величин, полученных путём изучения тонкой структуры вращательных спектров молекул в газе. Действительно разница в измеренных значениях постоянных взаимодействий e^2qQ для твёрдого тела и газа редко превышает 10%. На втором этапе величина квадрупольного взаимодействия ядра в свободной молекуле сравнивается с соответствующей величиной для свободного атома. В этом случае различия могут быть значительными, так как они обусловлены главным образом природой связи между атомами молекулы. В молекулах, в которых преобладают ионные связи, и электронное окружение данного ядра является почти сферическим, квадрупольные взаимодействия, по-видимому, значительно слабее, чем в молекулах с ковалентно связанными атомами. В значительном числе работ, часто грубо эмпирических по существу, предпринимались попытки свести молекулярные квадрупольные взаимодействия к квадрупольным взаимодействиям свободных атомов, а также связать их с остальными молекулярными свойствами (см. [4]).

Наконец, теоретическая оценка квадрупольных взаимодействий для свободных атомов сама по себе не является простой. Хотя в принципе она сводится к вычислению ожидаемых значений $\langle 1/r^3 \rangle$ для электронов вне замкнутых оболочек (формула (VI.19)), однако такое вычисление существенно усложняется поляризацией замкнутых оболочек валентными электронами. Эта задача подобна рассмотренной выше для ионных кристаллов. Однако она более сложная, так как поляризующий заряд (валентный электрон) не только не фиксирован в пространстве, но может проникать внутрь оболочек. Этот эффект оценивался различными авторами [6] и был сведён к добавке поправочного множителя $(1 + R)$ к градиенту поля, вычисленному без учёта поляризации. Величина R может быть как положительной, так и отрицательной. В противоположность γ, множитель $|R|$ меньше единицы даже для тяжёлых атомов (см. таблицу величин R в ссылке [3]). К сожалению, в настоящее время нет способа, с помощью которого эти расчётные значения R можно было бы проверить. Поэтому значения большинства ядерных квадрупольных моментов содержат значительные неточности.

Б. МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

§ 4. ГАМИЛЬТОНИАН ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Логически можно было бы развивать теорию магнитных взаимодействий между электроном и ядром теми же путями, что и теорию электростатических взаимодействий, т. е. сопоставить электронам и ядру плотности электрических токов (а не плотности зарядов, как в предыдущем разделе) и найти их взаимодействия в соответствии с законами классического электромагнетизма. Таким путём можно было бы определить для ядра магнитные мультипольные операторы, которые подобно электрическим операторам являлись бы тензорными операторами целочисленного порядка l.

Если учесть различный характер чётности электрического поля (полярный вектор) и магнитного поля (аксиальный вектор) и предположить, что ядерно-энергетические состояния имеют вполне определённую чётность, то становится понятным, что для статических магнитных мультиполей чётные значения l будут запрещены. Таким

образом, первым не равным нулю ядерным мультиполем будет магнитный диполь, следующим — магнитный октуполь и т. д.

Хотя существование магнитных октуполей было установлено методами атомных пучков [7, 8], они никогда не наблюдались в плотном веществе с помощью магнитного резонанса. Кроме того, описание магнитных свойств ядер как свойств системы токов более сложное и в то же время при существующем уровне знаний гораздо менее удовлетворительное, чем описание их электростатических свойств как свойств системы зарядов. Поэтому мы попытаемся описать магнитные свойства ядер как свойства магнитных диполей $\boldsymbol{\mu}_N = \gamma_N \hbar \mathbf{I}$. Магнитный диполь коллинеарен вектору спина $\mathbf{I}$, потому что, как и ранее, во множестве подсостояний данного ядерного состояния со спином I все тензорные операторы, соответствующие данному l (в рассматриваемом случае векторы), имеют одинаковые матричные элементы. Чтобы приближение $\boldsymbol{\mu}_N = \gamma_N \hbar \mathbf{I}$ перестало бы быть справедливым, необходимо поместить ядро в магнитное поле недостижимо большой величины порядка 10^{16} *эрстед* или более; при этом его магнитная энергия $-(\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{H})$ станет сравнимой с интервалом между двумя различными ядерными энергетическими состояниями.

Энергия взаимодействия ядерного диполя $\boldsymbol{\mu}_N$ с электронной оболочкой мала даже по сравнению с атомно-энергетическими расщеплениями (не говоря уже о ядерных расщеплениях) и может быть вычислена с помощью метода возмущений.

Поведение электрона в магнитном поле $\mathbf{H}$ описывается путём замены в гамильтониане импульса $\mathbf{p}$ на $[\mathbf{p} + (e/c)\mathbf{A}]$, где $\mathbf{A}$ — векторный потенциал, определяемый уравнениями

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0, \qquad \operatorname{rot} \mathbf{A} = \mathbf{H}.$$

Согласно классической электромагнитной теории, магнитный диполь $\boldsymbol{\mu}$ создаёт в точке, удалённой от него на расстояние $\mathbf{r}$, магнитное поле, определяемое векторным потенциалом

$$\mathbf{A} = \frac{[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}]}{r^3} = \operatorname{rot} \frac{\boldsymbol{\mu}}{r}. \tag{VI.27}$$

Вблизи диполя векторный потенциал $\mathbf{A}$ имеет особенность типа r^{-2}, а $\mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$ — особенность типа r^{-3}, поэтому необходимо проявлять некоторую осмотрительность при вычислении взаимодействия диполя с электроном. При нерелятивистском описании электрона по Паули гамильтониан имеет вид

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + 2\mu_B (\mathbf{s} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{A}), \tag{VI.28}$$

где μ_B — магнетон Бора и $\mathbf{s}$ — спин электрона. В первом приближении теории возмущений в (VI.28) должны быть оставлены только члены, линейные по $\mathbf{A}$

$$\mathscr{H}_1 = \frac{e}{2mc} \big[(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \big] + 2\mu_B (\mathbf{s} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{A}).$$

Используя (VI.27), это выражение можно переписать в виде

$$\mathscr{H}_1 = 2\mu_B \frac{(\mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\mu})}{r^3} + 2\mu_B \left(\mathbf{s} \cdot \operatorname{rot} \operatorname{rot} \frac{\boldsymbol{\mu}}{r} \right), \tag{VI.29}$$

где $\hbar \mathbf{l} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ — орбитальный момент электрона. Зависящую от спина часть (VI.29)

$$\mathscr{H}_1^s = 2\mu_B \left(\mathbf{s} \cdot \left[\nabla \times \left[\nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}}{r} \right] \right] \right) = 2\mu_B \big[(\mathbf{s} \cdot \nabla)(\boldsymbol{\mu} \cdot \nabla) - (\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu}) \nabla^2 \big] \frac{1}{r}, \tag{VI.30}$$

удобно переписать в виде

$$\mathscr{H}_1^s = 2\mu_B\left[(\mathbf{s}\cdot\nabla)(\boldsymbol{\mu}\cdot\nabla) - \frac{1}{3}(\mathbf{s}\cdot\boldsymbol{\mu})\nabla^2\right]\frac{1}{r} - \frac{4\mu_B}{3}(\mathbf{s}\cdot\boldsymbol{\mu})\nabla^2\frac{1}{r}. \tag{VI.31}$$

Выражение для магнитного взаимодействия ядерного момента с электронным спином $W_m^s = \langle\psi_e|\mathscr{H}_1^s|\psi_e\rangle$ получается умножением (VI.31) на электронную плотность $\varrho = \psi_e^*\psi_e$ и интегрированием по координатам электрона. Для $r \neq 0$ $\mathscr{H}_1^s$, как видно из (VI.31), представляет собой регулярную функцию, первый член которой равен $2\mu_B[3(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{r})/r^5 - (\mathbf{s}\cdot\boldsymbol{\mu})/r^3]$ (обычное диполь-дипольное взаимодействие), а второй член, согласно уравнению Лапласа, равен нулю. При $r \to 0$ первый член $\mathscr{H}_1^{s\prime}$ в (VI.31) ведёт себя при вращении системы координат как сферическая гармоника второго порядка. Отсюда, если ψ_e разложить в ряд по сферическим гармоникам $\psi_e = \sum_l a_l\psi^{(l)}$, не равный нулю вклад в $\langle\psi_e|\mathscr{H}_1^{s\prime}|\psi_e\rangle$ будут давать только члены $\langle\psi^{(l)}|\mathscr{H}_1^{s\prime}|\psi^{(l')}\rangle$ при $(l + l') \geqslant 2$. Хорошо известно, что волновая функция $\psi^{(l)}$ имеет порядок r^l вблизи начала координат, и, следовательно, в матричном элементе

$$\left\langle\psi^{(l)}\middle|\mathscr{H}_1^{s\prime}\middle|\psi^{(l')}\right\rangle = \int \psi^{(l)*}\mathscr{H}_1^{s\prime}\psi^{(l')}r^2\,dr\,d\Omega$$

подынтегральная функция меняется как $r^{(l+l'+2-3)}$, и соответствующий интеграл всегда остаётся конечным, поскольку $(l + l') \geqslant 2$. Согласно теории кулоновского потенциала, второй член в (VI.31) равен ${}^{16}\!/_3\,\pi\mu_B(\mathbf{s}\cdot\boldsymbol{\mu})\delta(\mathbf{r})$ и при интегрировании приводит к выражению

$$\frac{16}{3}\pi\mu_B(\mathbf{s}\cdot\boldsymbol{\mu})|\psi_e(0)|^2,$$

которое конечно для s-электронов и равно нулю для остальных. Таким образом, гамильтониан магнитного взаимодействия электрона с ядром можно переписать в виде

$$\mathscr{H}_1 = 2\mu_B\gamma\hbar\left(\mathbf{I}\cdot\left[\frac{\mathbf{l}}{r^3} - \frac{\mathbf{s}}{r^3} + 3\,\frac{(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} + \frac{8}{3}\pi\mathbf{s}\delta(\mathbf{r})\right]\right). \tag{VI.32}$$

Если ядро окружено несколькими электронами, то гамильтониан взаимодействия представляет собой сумму гамильтонианов для отдельных электронов. Хотя выражение (VI.32) выведено для вычисления значения $\langle\psi_e|\mathscr{H}_1|\psi_e\rangle$, ясно, что оно даёт также однозначный результат для недиагональных матричных элементов $\langle\psi_e|\mathscr{H}_1|\psi_e\rangle$ для переходов между, скажем, основным состоянием и возбуждённым состоянием электронной системы. Это обстоятельство будет использовано при расчёте некоторых эффектов, обусловленных возмущением $\mathscr{H}_1$ во втором приближении теории возмущений.

Векторный оператор

$$\mathbf{H}_e = -2\mu_B\left(\frac{\mathbf{l}}{r^3} - \frac{\mathbf{s}}{r^3} + 3\,\frac{(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} + \frac{8}{3}\pi\mathbf{s}\delta(\mathbf{r})\right) \tag{VI.33}$$

можно рассматривать как поле, созданное электроном в месте ядра. Для атомного электрона с орбитальным моментом l и общим моментом количества движения $j = l \pm {}^1\!/_2$ можно в пределах множества j заменить в гамильтониане (VI.32) $\mathscr{H}_1 = -\gamma_n\hbar(\mathbf{H}_e\cdot\mathbf{I})$ вектор $-\gamma\hbar\mathbf{H}_e$ вектором $a_j\mathbf{j}$, пропорциональным $\mathbf{j}$. Величина a_j получается из условия, что ожидаемые значения величин $\langle(a_j\mathbf{j}\cdot\mathbf{j})\rangle$ и $\langle-(\gamma\mathbf{H}_e\cdot\mathbf{j})\rangle$ равны. Используя (VI.33), вспоминая, что $\mathbf{j} = (\mathbf{l}+\mathbf{s})$, $(\mathbf{r}\cdot\mathbf{l}) = (1/\hbar)(\mathbf{r}\cdot[\mathbf{r}\times\mathbf{p}]) = 0$ и что для

спина $s = 1/2$ справедливы соотношения $s_x^2 = 1/4$, $s_x s_y = -s_y s_x$, $s_x s_y = 1/2\, i s_z$ легко получить

$$a_j = \frac{16}{3}\pi\mu_B\gamma\hbar|\psi(0)|^2 \text{ для } s\text{-электрона} \qquad \text{(VI.34)}$$

и

$$a_j = 2\mu_B\gamma\hbar\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle\frac{l(l+1)}{j(j+1)}, \text{ если } l \neq 0. \qquad \text{(VI.35)}$$

Для свободного атома или парамагнитной молекулы с многими электронами в состоянии с общим моментом J магнитное взаимодействие электронов с ядром также можно записать в виде $\mathscr{H}_1 = a_J(\mathbf{I}\cdot\mathbf{J})$, где величина a_J, определяемая тем же методом, что и для одного электрона, будет зависеть от электронной структуры атома или молекулы.

В плотном веществе проявления взаимодействия (VI.32) разнообразны и сильно зависят от природы вещества. Эти взаимодействия могут влиять на характер явления ядерного магнитного резонанса двояко: вызывать изменение положения энергетических уровней системы ядерных спинов, а также приводить к появлению мощных релаксационных механизмов, связывающих эту систему с решёткой. В настоящей главе будет рассмотрен только первый аспект электронно-ядерного магнитного взаимодействия, а обсуждение релаксационных явлений отложено до гл. VIII и IX.

§ 5. ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДИАМАГНИТНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

а. Общие положения

Подавляющее большинство опытов по ядерному резонансу проводится на диамагнитных образцах, т. е. на веществах, не обладающих спиновым или орбитальным электронным парамагнетизмом. Отсутствие электронного парамагнетизма, например, у молекулы, в молекулярном кристалле, или у иона, находящегося в кристалле или растворе, обусловлено равенством нулю ожидаемых значений $\langle\psi_0|L_q|\psi_0\rangle$ и $\langle\psi_0|S_q|\psi_0\rangle$ для всех составляющих полного орбитального или спинового момента молекулы или иона, где ψ_0 — функция как орбитальных, так и спиновых координат, описывающая основное состояние.

Несмотря на очевидную аналогию свойств орбитальных и спиновых моментов в диамагнитных веществах между их поведением и, следовательно, между их влиянием на характер резонанса ядерных спинов, имеется существенное различие. Силы, действующие между электронами, атомами и молекулами, по существу являются электростатическими силами, а магнитные силы, зависящие от спинов, пренебрежимо малы по сравнению с ними. Отсюда следует, что общий спин электронной системы S можно считать хорошим квантовым числом и что $(2S+1)$ подсостояний состояния с данным S имеют приблизительно одинаковую энергию. Следовательно, если ожидаемые значения трёх компонент вектора $\mathbf{S}$ в невырожденном основном состоянии равны нулю, то для этого состояния обязательно $|\mathbf{S}|^2 = S(S+1) = 0$.

В отношении орбитального момента, который для молекулы или иона в плотном веществе не является, вообще говоря, хорошим квантовым числом, подобное заключение сделать нельзя. Равенство нулю $\langle L_x\rangle$, $\langle L_y\rangle$, $\langle L_z\rangle$ в невырожденном электронном основном состоянии необязательно означает, что общий орбитальный момент L равен нулю или какому-либо определённому значению в этом состоянии. Напротив, легко

показать, что отсутствие орбитального вырождения представляет собой достаточное условие равенства нулю значений $\langle L_x \rangle$, $\langle L_y \rangle$, $\langle L_z \rangle$ или, как говорят, «замораживания» орбитального момента [9]. Пусть ψ — волновая функция невырожденного состояния электронной системы. Гамильтониан, являющийся суммой кинетической и электростатической энергии электронов, будет вещественным, и ψ также можно считать вещественной функцией. В противном случае её действительная и мнимая части были бы по отдельности собственными функциями гамильтониана для одного и того же значения энергии, а это было бы несовместимо с предположением об отсутствии вырождения. Поскольку функция ψ — вещественная, то величина

$$\langle \psi | L_z | \psi \rangle = i \left\langle \psi \left| \sum_k x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right| \psi \right\rangle$$

обязательно мнимая. С другой стороны, она одновременно должна быть вещественной, ибо L — эрмитов оператор. Таким образом, величина $\langle \psi | L_z | \psi \rangle$ должна быть равна нулю.

Прежде чем обсуждать различные проявления электронно-ядерного взаимодействия, вернёмся к вопросу, кратко обсуждавшемуся в гл. I, а именно, к вопросу о том, что ядерное орбитальное движение не вызывает появления ядерного парамагнетизма (в отличие от положения, существующего в теории электронного парамагнетизма, для которого орбитальное движение электрона существенно).

Прежде всего следует отметить, что орбитальный ядерный парамагнетизм не всегда мал. Когда ядерное орбитальное движение не замораживается (как, например, в случае молекулы водорода в пучке, когда столкновений почти нет), ядерный орбитальный и спиновый парамагнетизм сравнимы по величине.

В плотном веществе орбитальный ядерный момент замораживается так же, как и электронный орбитальный момент. Основное различие между ядрами и электронами с этой точки зрения состоит в том, что для части электронов орбитальные моменты могут оказаться незамороженными, восстанавливаясь с помощью спин-орбитального взаимодействия. Относительная малость спин-орбитального взаимодействия при ядерном орбитальном движении, вызванная большими ядерными массами, делает такое неполное замораживание в ядерном магнетизме пренебрежимо малым.

В диамагнитном веществе в первом приближении электронно-ядерное взаимодействие, представленное гамильтонианом (VI.32) (или суммой таких гамильтонианов для различных электронов, окружающих ядро), исчезает вследствие замораживания орбитального момента и вследствие равенства нулю полного спина S. Однако электронно-ядерное взаимодействие проявляется в виде следующих эффектов.

1) Резонансная частота различна для ядра, находящегося в плотном веществе и для «голого» ядра. Природа такого сдвига частоты двоякая: во-первых, в присутствии магнитного поля H_0 ларморовская прецессия электронных зарядов вокруг него эквивалентна электрическим токам, создающим в месте расположения ядра магнитное поле H_d, которое добавляется к внешнему полю и пропорционально ему; во-вторых, внешнее поле H_0 поляризует электронные оболочки. Оболочки искажаются, и тем самым создают в месте расположения ядра магнитное поле H_p, также пропорциональное H_0.

Общее поле, которое действует на ядро, равно $H = H_0 + H_d + H_p = H_0(1 - \sigma)$, где σ — относительный сдвиг резонансной частоты, не зависящий от величины H_0. Этот сдвиг зависит от распределения электронов вокруг ядра и, конечно, имеет разные значения в различных химических соединениях, поэтому его и называют химическим сдвигом.

2) Косвенные спин-спиновые взаимодействия, отличные от обычных дипольных взаимодействий, могут возникнуть за счёт электронов следующим образом. Ядерный момент μ_1 создаёт поле, которое искажает электронные оболочки. Искажённые таким путём оболочки создают поле H', пропорциональное величине μ_1, в месте расположения другого ядерного момента μ_2. Взаимодействие этого поля с μ_2 приводит в результате к взаимодействию, билинейному относительно μ_1 и μ_2.

Ниже будут приведены основы расчёта химического сдвига и косвенных спин-спиновых взаимодействий.

б. Вычисление химического сдвига

Метод вычисления основывается главным образом на работе [10], где впервые была дана полная теория химического сдвига. Для данной молекулы, содержащей N ядерных моментов и n электронов, гамильтониан в присутствии внешнего магнитного поля H_0 имеет вид

$$\begin{gathered}\mathscr{H} - V = \frac{1}{2m}\sum_{k=1}^{n}\left(\mathbf{p}_k + \frac{e}{c}\,\mathbf{A}_k^0 + \frac{e}{c}\sum_{q=1}^{N}\mathbf{A}_k^q\right)^2 + \\ +2\mu_B\sum_{k=1}^{n}\left(\mathbf{s}_k\cdot\operatorname{rot}\mathbf{A}_k^0\right) + 2\mu_B\sum_{k=1}^{n}\sum_{q=1}^{N}\left(\mathbf{s}_k\cdot\operatorname{rot}\mathbf{A}_k^q\right).\end{gathered} \tag{VI.36}$$

В этой формуле $\mathbf{A}_k^0 = {}^1\!/_2[\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}_k]$ — значение векторного потенциала внешнего поля H_0 в месте $\mathbf{r}_k$ k-го электрона, а

$$\mathbf{A}_k^q = \frac{[\boldsymbol{\mu}_q \times \mathbf{r}_{qk}]}{r_{qk}^3}$$

является значением векторного потенциала в той же самой точке, созданного ядерным моментом $\boldsymbol{\mu}_q$, расположенным в точке с $\mathbf{R}_q$. Начало векторов $\mathbf{r}_k$ и $\mathbf{R}_q$ остаётся неопределённым. Ясно, что все физические результаты не должны зависеть от выбора начала координат; это следует из общего принципа калибровочной инвариантности в электромагнетизме. Для изолированного атома естественно выбрать в качестве начала координат ядро этого атома. В молекуле удобно выбрать в качестве начала координат отдельное ядро $\boldsymbol{\mu}_q = \mu$, для которого будет рассчитываться частотный сдвиг. Пусть V — электростатическая энергия системы. Для простоты опустим магнитные взаимодействия между электронами, так как они не имеют отношения к рассматриваемой задаче; опустим также зеемановские взаимодействия ядер с внешним полем H_0, а также их дипольные взаимодействия, поскольку они хорошо известны из предыдущих глав.

Расписывая (VI.36), получаем следующие члены:

$$\mathscr{H} - V - T - D = (Z_L + Z_S) + (O_1 + S_1 + S_2) + (O_2 + O_3), \tag{VI.37}$$

где

$$T = \frac{1}{2m}\sum_{k=1}^{n} p_k^2$$

— кинетическая энергия электронов, а

$$D = \frac{e^2}{mc^2}\sum_{k=1}^{n}\left(\mathbf{A}_k^0\right)^2$$

— их диамагнитная энергия. Эти члены не играют роли в последующем рассуждении. Член $Z_S = 2\mu_B(\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{S})$ представляет собой зеемановскую энергию электронов во внешнем поле, а

$$Z_L = \frac{1}{2mc}\sum_{k=1}^{n}\Big[\big(\mathbf{p}_k \cdot \mathbf{A}_k^0\big) + \big(\mathbf{A}_k^0 \cdot \mathbf{p}_k\big)\Big] = \mu_B(\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{L})$$

— орбитальную зеемановскую энергию электронов. Сумма $O_1 + S_1 + S_2$ описывает магнитные взаимодействия (VI.32) между n электронами и N ядрами

$$O_1 = 2\mu_B \sum_{k=1}^{n}\sum_{q=1}^{N}\frac{(\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{l}_{qk})}{r_{qk}^3},$$

где $\hbar\mathbf{l} = [\mathbf{r}_{qk} \times \mathbf{p}_k]$,

$$S_1 = 2\mu_B \sum_{k=1}^{n}\sum_{q=1}^{N}\frac{1}{r_{qk}^3}\left[3\,\frac{(\mathbf{s}_k \cdot \mathbf{r}_{qk})(\boldsymbol{\mu}_q \cdot \mathbf{r}_{qk})}{r_{qk}^2} - (\mathbf{s}_k \cdot \boldsymbol{\mu}_q)\right],$$

$$S_2 = \frac{16\pi}{3}\,\mu_B \sum_{k=1}^{n}\sum_{q=1}^{N}(\mathbf{s}_k \cdot \boldsymbol{\mu}_q)\delta(\mathbf{r}_{qk}).$$

Не встречавшиеся раньше члены O_2 и O_3 билинейны, первый по отношению к $\mathbf{H}_0$ и $\boldsymbol{\mu}_q$, а второй — к $\boldsymbol{\mu}_q$ и $\boldsymbol{\mu}_{q'}$

$$O_2 = \frac{e^2}{2mc^2}\sum_{k=1}^{n}\sum_{q=1}^{N}\frac{1}{r_{qk}^3}\Big(\big[\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}_{qk}\big] \cdot \big[\boldsymbol{\mu}_q \times \mathbf{r}_{qk}\big]\Big).$$

Член O_2 представляет взаимодействие (упомянутое выше) между ядерными моментами и магнитным полем токов, наведённых ларморовской прецессией электронов во внешнем поле H_0,

$$O_3 = \frac{e^2}{2mc^2}\sum_{k,\,q,\,q'}\frac{1}{r_{qk}^3 r_{q'k}^3}\Big(\big[\boldsymbol{\mu}_q \times \mathbf{r}_{qk}\big] \cdot \big[\boldsymbol{\mu}_{q'} \times \mathbf{r}_{q'k}\big]\Big).$$

Химический сдвиг (а также косвенные взаимодействия, которые будут рассмотрены ниже) соответствует малым изменениям энергии системы и вычисляется с помощью теории возмущений. Более того, химический сдвиг настолько мал, что он обычно ненаблюдаем, за исключением жидких (или газообразных) образцов, в которых имеет место быстрое вращение молекул. Не уточняя способ описания этого вращения (квантовомеханический в газах или классический в большинстве жидкостей), будем обозначать основное состояние молекулы символом $|0\lambda\rangle$, где λ относится к ориентации молекулы, и $|0\rangle$ — к её другим степеням свободы (электронному и, возможно, колебательному состояниям). Для диамагнитного вещества единственными членами в правой части уравнения (VI.37), для которых ожидаемое значение $\langle 0\lambda|\,|0\lambda\rangle$ не равно нулю, являются O_2 и O_3. Первый член, билинейный по $\boldsymbol{\mu}_q$ и $\mathbf{H}_0$, даёт вклад в химический сдвиг. Если выбрать в качестве начала координат отдельный ядерный момент ядра N_0, для которого вычисляется сдвиг, так что $\mathbf{r}_{0k}$ становится равным просто $\mathbf{r}_k$, то в первом приближении изменение будет равно

$$\langle O_2\rangle = \frac{e^2}{2mc^2}\left\langle 0\lambda\left|\sum_{k=1}^{n}\frac{1}{r_k^3}\Big(\big[\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}_k\big] \cdot \big[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}_k\big]\Big)\right|0\lambda\right\rangle. \tag{VI.38}$$

Это выражение можно переписать в виде $\langle O_2\rangle = (\boldsymbol{\mu}\cdot\Sigma_d\mathbf{H}_0)$ (значок d обозначает «диамагнитный»). В (VI.38) тензор Σ_d может быть разложен на часть с нулевым шпуром

$$\Sigma_d'^{pq} = -\frac{e^2}{2mc^2}\left\langle 0\lambda\left|\sum_k\left(\frac{x_k^p x_k^q}{r_k^3} - \frac{1}{3}\frac{\delta_{pq}}{r_k}\right)\right|0\lambda\right\rangle \tag{VI.38а}$$

и скалярную часть Σ'', определяемую выражением $\Sigma''^{pq} = \sigma_d\delta_{pq}$, где

$$\sigma_d = \frac{e^2}{3mc^2}\left\langle 0\lambda\left|\sum_k\frac{1}{r_k}\right|0\lambda\right\rangle \tag{VI.38б}$$

не зависит от вращательного состояния молекулы, которое нет необходимости конкретизировать и может быть записано в виде

$$\sigma_d = \frac{e^2}{3mc^2}\left\langle 0\left|\sum_k\frac{1}{r_k}\right|0\right\rangle. \tag{VI.39}$$

Ясно, что среднее значение части с нулевым шпуром (VI.38а), взятое по различным вращательным состояниям $|\lambda\rangle$, равно нулю. В жидкости молекула очень быстро переходит из одного состояния $|\lambda\rangle$ в другое, так что наблюдается только среднее по состояниям, поэтому Σ_d' не даёт вклада в химический сдвиг, и изменение зеемановской энергии ядра будет равно $\sigma_d(\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}_0)$. В противоположность этому, в опытах с молекулярными пучками, где число столкновений незначительно, и молекулы находятся во вполне определённых вращательных состояниях $|\lambda\rangle$, наблюдается влияние анизотропной части Σ_d'. Постоянная σ_d всегда положительна и *уменьшает* внешнее поле H_0 на величину $\sigma_d\mathbf{H}_0$, поэтому её называют постоянной экранирования. Грубую оценку порядка величины σ_d можно сделать, если учесть, что $e^2/mc^2 = r_0 = a_0/137^2$ — классический радиус электрона, где a_0 — радиус первой боровской орбиты водородного атома. Учитывая, что $\langle 0|1/r_k|0\rangle$ имеет порядок $1/a_0$, найдём для σ_d значения, лежащие между 10^{-4} и 10^{-5}.

Можно получить другой энергетический член Δ, билинейный по $\boldsymbol{\mu}$ и $\mathbf{H}_0$, и, следовательно, дающий вклад в химический сдвиг, комбинируя с помощью теории возмущения второго порядка член A из (VI.37), пропорциональный $\boldsymbol{\mu}$, с членом B, пропорциональным $\mathbf{H}_0$.

Согласно формуле

$$\Delta = \sum_n{}' \frac{\langle 0|A|n\rangle\langle n|B|0\rangle}{E_0 - E_n} + \text{Компл. сопр.}, \tag{VI.40}$$

как A, так и B должны иметь не равные нулю матричные элементы для перехода между основным состоянием $|0\rangle$ и возбуждённым электронным состоянием $|n\rangle$ (для краткости индекс ориентации λ опущен). Поскольку существует три члена, пропорциональных $\boldsymbol{\mu}$, а именно O_1, S_1, S_2 и два члена, пропорциональных H_0, а именно Z_L и Z_S, то имеется a priori шесть возможных комбинаций, которые могут использоваться в (VI.40). Однако легко показать, что отличной от нуля будет только комбинация (O_1, Z_L).

Отсутствие вклада от Z_S обусловлено тем, что основное состояние представляет собой собственное состояние $S = 0$, $Z_S|0\rangle = 0$. Таким образом, оператор B в (VI.40) может быть только оператором Z_L.

Определим оператор

$$C = \sum{}' \frac{|n\rangle\langle n|}{E_0 - E_n}. \tag{VI.41}$$

Если взаимодействия, а следовательно, и энергии не зависят от спинов, то C — чисто орбитальный оператор. Более того, если считать, что энергетические уровни возбуждённых состояний не зависят от ориентации молекулы, то ясно, что оператор C инвариантен относительно вращения. Тогда вклад в (VI.40) за счёт S_1 и S_2 можно записать в виде

$$\Delta = \langle 0|(S_1 + S_2)CZ_L|0\rangle + \text{Компл. сопр.} \tag{VI.42}$$

Поскольку $|0\rangle$ — собственное состояние $S = 0$, а S_1 и S_2 — линейные функции составляющих электронных спинов, то (VI.42) становится равным нулю. Если снова ввести индекс ориентации λ для основного состояния и выбрать в качестве начала координат рассматриваемый ядерный момент $\boldsymbol{\mu}$, то $\hbar\mathbf{l}_{0k} = [\mathbf{r}_{0k} \times \mathbf{p}_k]$ становится просто равным $\hbar\mathbf{l}_k$ и

$$\begin{aligned}\Delta &= 2\mu_B^2 {\sum_{n,k}}' \frac{\langle 0\lambda|(\mathbf{L}\cdot\mathbf{H}_0)|n\rangle\langle n|(\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{l}_k)/r_k^3|0\lambda\rangle}{E_0 - E_n} + \text{Компл. сопр.} = \\ &= 2\mu_B^2 \sum_k \left\langle 0\lambda \left| (\mathbf{L}\cdot\mathbf{H}_0)C\,\frac{(\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{l}_k)}{r_k^3} \right| 0\lambda \right\rangle + \text{Компл. сопр.}\end{aligned} \tag{VI.43}$$

Выражение (VI.43) можно также переписать в виде тензорного взаимодействия $(\boldsymbol{\mu} \cdot \Sigma_p \mathbf{H}_0)$ (индекс p обозначает парамагнитный), причём часть Σ_p с нулевым шпуром равна

$$\Sigma_p'^{\,mn} = 2\mu_B^2 \sum_k \left\langle 0\lambda \left| L^m C\,\frac{l_k^n}{r_k^3} - \frac{1}{3}\,\frac{(\mathbf{L}C\cdot\mathbf{l}_k)}{r_k^3} \right| 0\lambda \right\rangle + \text{Компл. сопр.}, \tag{VI.43а}$$

а скалярная часть имеет вид $\Sigma_p''^{\,mn} = \sigma_p \delta_{mn}$, где

$$\sigma_p = \frac{2\mu_B^2}{3} \sum_k \left\langle 0 \left| \frac{(\mathbf{L}\cdot C\mathbf{l}_k) + (\mathbf{l}_k\cdot C\mathbf{L})}{r_k^3} \right| 0 \right\rangle. \tag{VI.43б}$$

Индекс λ в выражении (VI.43б) опущен, поскольку скаляр

$$\frac{(\mathbf{L}\cdot C\mathbf{l}_k) + (\mathbf{l}_k\cdot C\mathbf{L})}{r_k^3}$$

от него не зависит.

В жидкости вклад анизотропной части Σ_p' в частотный сдвиг равен нулю по той же причине, что и для диамагнитной поправки.

Вычисление постоянной парамагнитного экранирования σ_p значительно сложнее, чем постоянной σ_d, так как благодаря оператору C, определяемому (VI.41), требуется знание возбуждённых состояний молекулы. Величину σ_p можно грубо оценить, используя так называемое близкое приближение, при котором оператор $C = \Sigma'|n\rangle\langle n|/(E_0 - E_n)$ заменяется одной постоянной $-1/\Delta E$, где ΔE имеет значение средней энергии возбуждения молекулы. Близкое приближение становится точным, если вклад отдельного состояния в сумму (VI.40) значительно превосходит все остальные вклады, например, в случае, когда это состояние очень близко к основному состоянию. В последнем случае такое приближение имеет более глубокий смысл, чем простое обозначение. Оценку порядка величины

$$\sigma_p = -\frac{4\mu_B^2}{3\Delta E} \sum_k \left\langle 0 \left| \frac{(\mathbf{L}\cdot\mathbf{l}_k)}{r_k^3} \right| 0 \right\rangle \tag{VI.43в}$$

можно сделать, учитывая, что $1/r_k^3$ имеет порядок $1/a_0^3$, где a_0 — радиус первой боровской орбиты, и что энергия возбуждения порядка энергии ионизации $e^2/2a_0$ водородного атома. Оказывается, что $|\sigma_p| \sim \sigma_d \sim 1/137^2$. Такую оценку можно считать реальной, потому что хотя σ_p и является поправкой второго порядка, нет причины ожидать, что σ_p по порядку величины должна быть меньше, чем поправка первого порядка.

Если вернуться к выражению (VI.39) для σ_d, то может показаться странным, что вклад в него от разных электронов спадает довольно медленно как $1/r_k$, так что даже электроны, локализованные в атомах молекулы, значительно удалённых от рассматриваемого ядра, заметно влияют на химический сдвиг. Это объясняется тем, что парамагнитный член σ_p также содержит вклады от удалённых атомов, которые частично погашают вклады, содержащиеся в σ_d. Как σ_p, так и σ_d зависят от выбора начала системы координат, в которой заданы векторы $\mathbf{r}_k$ в выражении $^1/_2[\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}_k]$ для векторного потенциала $\mathbf{A}_k^0$, в то время как их сумма $\sigma_p + \sigma_d$, являющаяся измеряемой величиной, естественно не зависит от выбора координат. Если вместо ядра N_0 выбрать другое начало координат (например, центр масс молекулы), то выражения для σ_d и σ_p будут иметь вид

$$\sigma_d = \frac{e^2}{3mc^2}\left\langle 0 \left| \sum_k \frac{(\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{r}_{0k})}{r_{0k}^3} \right| 0 \right\rangle,$$

$$\sigma_p = \frac{2\mu_B^2}{3}\sum_k \left\langle 0 \left| \frac{(\mathbf{L}C \cdot \mathbf{l}_{0k}) + (\mathbf{l}_{0k}C \cdot \mathbf{L})}{r_{0k}^3} \right| 0 \right\rangle. \tag{VI.44}$$

Было бы желательно так видоизменить выражения для σ_d и σ_p в (VI.39) и (VI.43б) или (VI.43в), чтобы их сумма не являлась малой разностью двух больших чисел. Ключ к таким вычислениям $\sigma_d + \sigma_p$ лежит в достижении удовлетворительного описания электронных состояний молекул. Однако эта задача относится к области теоретической химии и выходит за рамки настоящей книги. Для детального ознакомления с методами вычисления σ на основе теории молекулярных орбит и сравнением с экспериментом мы отсылаем читателя к оригинальной литературе, незначительная часть которой представлена в ссылках [11 – 14]. Вклад σ_p в сдвиг частоты особенно велик, когда молекула имеет возбуждённые электронные состояния, близкие к основному состоянию. Если их расстояние от основного состояния сравнимо с kT и если тепловые переходы между этими состояниями происходят сравнительно быстро, то будет наблюдаться зависящий от температуры средний химический сдвиг. Критерий необходимой для этого скорости переходов будет дан в гл. X. Описанные эффекты наблюдались в диамагнитных соединениях кобальта [15, 16].

Для линейных молекул в $^1\Sigma$-состояниях с моментом $\mathbf{J}$ постоянную парамагнитного экранирования σ_p можно связать с магнитным полем $H'\mathbf{J}$, создаваемым в месте расположения ядерного момента $\boldsymbol{\mu}$ молекулы при её вращении и приводящем к взаимодействию $-H'(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{J})$ [13]. Поле $H'\mathbf{J}$ имеет составляющую $H'_n\mathbf{J}$, обусловленную вращением ядерных зарядов и составляющую $H'_e\mathbf{J}$, обусловленную электронами.

Вычисление поля $H'_n\mathbf{J}$ не вызывает затруднений, если исходить из выражения $\sum_i[(\mathbf{v}_i/c) \times \mathbf{E}_i]$, где $\mathbf{v}_i$ — скорости всех других N_i ядер молекулы относительно рассматриваемого ядра N_0, а $\mathbf{E}_i$ — электростатические поля, создаваемые их зарядами Z_ie в месте расположения ядра N_0. Представим векторы $\mathbf{N}_0\mathbf{N}_i$ в виде $\mathbf{n}a_i$, где $\mathbf{n}$ — единичный вектор оси линейной молекулы. Тогда

$$\mathbf{E}_i = -\frac{eZ_i\mathbf{n}a_i}{|a_i|^3}, \qquad \mathbf{v}_i = \big[\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n}a_i\big],$$

где $\boldsymbol{\omega} = \hbar\mathbf{J}/I$ — вектор угловой скорости вращения молекулы, а I — её момент инерции. Таким образом,

$$H'_n\mathbf{J} = \sum_i \left[\frac{\mathbf{v}_i}{c} \times \mathbf{E}_i\right] = \left(\frac{e\hbar}{Ic}\sum_i \frac{Z_i}{|a_i|}\right)\mathbf{J}. \tag{VI.45}$$

Вычисление электронной части $H'_e\mathbf{J}$ оказывается более сложным. Пусть $\mathbf{L}$ — оператор электронного момента количества движения молекулы (центр масс выбирается в качестве начала координат) и $\mathbf{K} = \mathbf{J} - \mathbf{L}$ — момент, возникающий при вращении молекулы как твёрдого тела. Энергия этого вращения соответствует гамильтониану

$$\frac{\hbar^2}{2I}|\mathbf{K}|^2 = \frac{\hbar^2}{2I}|\mathbf{J} - \mathbf{L}|^2.$$

Ожидаемое значение перекрестного члена $-(\hbar^2/I)(\mathbf{J}\cdot\mathbf{L})$ в основном $^1\Sigma$-состоянии равно нулю, в то время как матричные элементы для перехода между этим состоянием и возбуждёнными электронными состояниями молекулы (точно так же, как и зеемановского гамильтониана $Z_L = \mu_B(\mathbf{L}\cdot\mathbf{H})$) отличны от нуля. Поэтому во втором приближении теории возмущений можно получить вклады в энергию молекулы, билинейные по $\mathbf{J}$ и $\boldsymbol{\mu}$. Совершенно аналогично формуле (VI.43) такой вклад можно записать в виде

$$\begin{aligned}\Delta' &= -\frac{2\mu_B\hbar^2}{I}\sideset{}{'}\sum_{n,k}\frac{\langle 0\lambda|(\mathbf{L}\cdot\mathbf{J})|n\rangle\langle n|(\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{l}_{0k})/r_{0k}^3|0\lambda\rangle}{E_0 - E_n} + \text{Компл. сопр.}\\ \Delta' &= -\frac{2\mu_B\hbar^2}{I}\sum_k\left\langle 0\lambda\left|(\mathbf{L}\cdot\mathbf{J})C\,\frac{(\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{l}_{0k})}{r_{0k}^3}\right|0\lambda\right\rangle + \text{Компл. сопр.}\end{aligned} \tag{VI.46}$$

Второму равенству (VI.46) можно придать вид

$$\Delta' = \big(\boldsymbol{\mu}\cdot\langle 0\lambda|\mathbf{V}|0\lambda\rangle\big),$$

где $\mathbf{V}$ — векторный оператор. Для основного состояния вектор $\mathbf{V}$ можно заменить вектором $-H'_e\mathbf{J}$, пропорциональным $\mathbf{J}$. С помощью метода, неоднократно использованного ранее, можно получить для H'_e выражение

$$H'_e = -\frac{1}{J(J+1)}\langle 0\lambda|(\mathbf{V}\cdot\mathbf{J})|0\lambda\rangle. \tag{VI.47}$$

Поскольку величина H'_e не зависит от молекулярной ориентации λ, можно взять среднее по всем ориентациям молекулы

$$H'_e = \frac{2\mu_B\hbar^2}{IJ(J+1)}\left\langle 0\lambda\left|\overline{(\mathbf{L}\cdot\mathbf{J})C\sum_k\frac{(\mathbf{l}_{0k}\cdot\mathbf{J})}{r_{0k}^3}}\right|0\lambda\right\rangle + \text{Компл. сопр.} \tag{VI.48}$$

$$H'_e = \frac{2\mu_B\hbar^2}{IJ(J+1)}\sideset{}{'}\sum_n\frac{1}{E_0 - E_n}\overline{\langle 0\lambda|(\mathbf{l}\cdot\mathbf{J})|n\rangle\left\langle n\left|\sum_k\frac{\mathbf{l}_{0k}\cdot\mathbf{J}}{r_{0k}^3}\right|0\lambda\right\rangle} + \text{Компл. сопр.} \tag{VI.48a}$$

Внутри символа $\langle 0\lambda|\ |0\lambda\rangle$ в выражении (VI.48) появляются члены вида J_X^2, J_Y^2, J_Z^2 и J_XJ_Y, J_YJ_Z, J_ZJ_X. Если фиксировать оси $OXYZ$ по отношению к остову молекулы (OZ выбрать вдоль оси линейной молекулы), то хорошо известно [17], что J_X, J_Y, J_Z коммутируют с составляющими всех электронных операторов, например, таких,

как $\mathbf{L}$ и $\mathbf{l}_{0k}/r_{0k}^3$ вдоль тех же осей. Среднее в (VI.48) по составляющим $\mathbf{J}$ можно вычислять независимо, поэтому перекрёстные произведения $J_X J_Y$, $J_Y J_Z$, $J_Z J_X$ равны нулю. Более того, поскольку $\mathbf{J}$ перпендикулярно оси молекулы, то $\overline{J_Z^2} = 0$, $\overline{J_X^2} = \overline{J_Y^2} = {}^1\!/\!_2\, J(J+1)$. Теперь (VI.48а) можно переписать в виде

$$H'_e = \frac{\mu_B \hbar^2}{I} \sum_k \sum_n{}' \frac{1}{E_0 - E_n} \left[\langle 0\lambda | L_X | n \rangle \left\langle n \left| \frac{l_{0kX}}{r_{0k}^3} \right| 0\lambda \right\rangle + \right. \\ \left. + \langle 0\lambda | L_Y | n \rangle \left\langle n \left| \frac{l_{0kY}}{r_{0k}^3} \right| 0\lambda \right\rangle + \text{Компл. сопр.} \right]. \tag{VI.49}$$

Поскольку L_Z коммутирует с электронным гамильтонианом в линейной молекуле, то $\langle 0\lambda | L_Z | n \rangle$ равно нулю. Поэтому, не изменяя результата, в (VI.49) можно ввести добавочный член, пропорциональный

$$\langle 0\lambda | L_Z | n \rangle \left\langle n \left| \frac{l_{0kZ}}{r_{0k}^3} \right| 0\lambda \right\rangle.$$

В результате получим выражение

$$H'_e = \frac{\mu_B \hbar^2}{I} \sum_k \left\langle 0 \left| \left(\mathbf{L} \cdot C \frac{\mathbf{l}_{0k}}{r_{0k}^3} \right) + \left(\frac{\mathbf{l}_{0k}}{r_{0k}^3} \cdot C\mathbf{L} \right) \right| 0 \right\rangle, \tag{VI.50}$$

которое при сравнении с (VI.44) даёт $\sigma_p = (2\mu_B I / 3\hbar^2) H'_e$. Учитывая вклад $H'_n = H' - H'_e$, определяемый (VI.45), найдём

$$\sigma_p = \frac{2\mu_B I}{3\hbar^2} \left(H' - \frac{e\hbar}{Ic} \sum_i \frac{Z_i}{|a_i|} \right). \tag{VI.51}$$

Следует подчеркнуть, что для справедливости выражения (VI.51) величины σ_p и соответственно σ_d, определённые (VI.44), должны вычисляться по отношению к центру масс молекулы, а не по отношению к ядру N_0.

В случае молекулы водорода для вычисления σ_d по (VI.44) использовались волновая функция, найденная Нордсиком, и значение σ_p, определённое из величины $H' = 27$ *эрстед*, найденной методами молекулярных пучков; в результате было получено [10]:

$$\sigma_d = 3{,}24 \cdot 10^{-5}, \qquad \sigma_p = -0{,}56 \cdot 10^{-5}, \qquad \sigma = 2{,}68 \cdot 10^{-5}.$$

Наконец, отметим, что для вычисления σ_p применялись вариационные методы вполне аналогично тому, как это делалось для вычисления наведённых квадрупольных градиентов. Используется возмущённая функция $\psi = \psi_0 + \psi_1$, где ψ_1 — малая пробная возмущающая функция, содержащая параметры, определяемые из условия минимума энергии молекулы при наличии внешнего поля H. Затем подсчитывается ожидаемое значение энергии взаимодействия электронов, описываемых с помощью этой возмущённой волновой функции, с ядерным спином. При специальном выборе пробной функции ψ_1 [18] для молекулы водорода было найдено значение σ_p порядка $-0{,}5 \cdot 10^{-5}$, хорошо согласующееся со значением, вытекающим из (VI.51).

в. Косвенное взаимодействие между ядерными спинами в диамагнитных веществах

Существование билинейных взаимодействий между ядерными спинами, отличающихся от их дипольных взаимодействий, впервые было предположено после открытия, сделанного несколькими группами исследователей в 1950 г. Было установлено,

что в жидких образцах некоторые линии ядерного резонанса имеют мультиплетную структуру, причём расстояния между различными компонентами не зависят от поля. Независимость расщепления от поля показывает, что различные компоненты мультиплета не могут быть приписаны ядрам с различными химическими окружениями, а следовательно, с различными химическими сдвигами, ибо в этом случае интервалы между линиями были бы прямо пропорциональны полю. Поскольку такие структуры наблюдались в жидкостях, в которых существует очень быстрое хаотическое вращение молекулы, то в противоположность случаю твёрдых образцов дипольное спин-спиновое взаимодействие не может быть ответственным за наблюдавшуюся структуру. Действительно, любое билинейное взаимодействие между двумя ядерными спинами $\mathbf{I}_A$ и $\mathbf{I}_B$ можно записать в виде $\hbar(\mathbf{I}_A \cdot \mathscr{I} \cdot \mathbf{I}_B)$, где $\mathscr{I}_{AB}$ — некоторый тензор (удобно ввести постоянную $\hbar$, чтобы компоненты тензора $\mathscr{I}_{AB}$ имели размерности частоты). Тензор $\mathscr{I}$ может быть разложен на две части: часть со шпуром, равным нулю, где $\mathscr{I}'_{pq} = \mathscr{I}_{pq} - \delta_{pq}J$, и диагональную часть $\mathscr{I}''_{pq} = \delta_{pq}J$, где $J = {}^1\!/_3\,\mathrm{Sp}\,\mathscr{I}$. Выше уже отмечалось, что при условиях быстрого вращения молекул, которое преобладает в жидкости, часть тензора с равным нулю шпуром отсутствует. Так как дипольное взаимодействие точно описывается тензором с равным нулю шпуром, то оно не влияет на энергию уровней ядерных спинов и не может быть причиной наблюдавшейся структуры.

Так же как и в случае квадрупольных взаимодействий, рассмотренных в разделе А, анализ косвенных спин-спиновых взаимодействий можно разделить на две части. К первой части отнесём вычисление тензоров $\mathscr{I}_{AB}$ на основании общих принципов, исходя из электронной структуры молекул; ко второй — вычисление с помощью этих тензоров (или, по крайней мере для жидкостей, их диагональных частей J) относительных положений интенсивностей, а иногда, возможно, и ширин линий компонент мультиплетной структуры, вызванной этими взаимодействиями (вообще говоря, в присутствии химических сдвигов). В настоящей главе будет рассмотрена только первая часть этого анализа; мультиплетные структуры будут рассмотрены в гл. XI.

С тех пор как было выяснено, что косвенные взаимодействия объясняются с помощью искажённой электронной волновой функции [19] (отсюда и название косвенных взаимодействий), было сделано много попыток связать величину этих взаимодействий с электронной структурой молекул. Хотя эти расчёты в принципе просты, в них мы встречаемся практически с теми же трудностями, что и при вычислении химических сдвигов, а именно с отсутствием удовлетворительных методов описания возбуждённых состояний молекул (а также иногда и их основного состояния). Как и выше, рассмотрим основы теории, опуская подробности, которые относятся к области теоретической химии и которые можно найти в далеко не исчерпывающем списке работ [20–23].

1. Орбитальная связь. Гамильтониан (VI.37) содержит член O_3, билинейный по отношению к ядерным моментам молекул, а ожидаемое значение энергии соответствующего ядерного взаимодействия равно $\langle O_3\rangle = \langle\psi_0|O_3|\psi_0\rangle$, где ψ_0 — волновая функция основного состояния молекулы.

Хотя $\langle O_3\rangle$ — член первого порядка, он очень мал. Последнее по существу обусловлено тем, что O_3 представляет собой сумму *одноэлектронных* операторов вида

$$\frac{1}{r_{Ak}^3 r_{Bk}^3}\Big([\boldsymbol{\mu}_A \times \mathbf{r}_{Ak}] \cdot [\boldsymbol{\mu}_B \times \mathbf{r}_{Bk}]\Big).$$

Когда первый множитель $[\boldsymbol{\mu}_A \times \mathbf{r}_{Ak}]/r_{Ak}^3$ относительно велик (k-й электрон находится в непосредственной близости от ядерного момента μ_A), второй множитель обязательно

мал. Более того, вклад в $\langle O_3 \rangle$ от внутренних атомных оболочек, для которых соответствующий множитель очень велик, существенно уменьшается благодаря его угловой зависимости. Пусть $|\alpha_A\rangle$ соответствует внутренней орбите атома A с линейными размерами, значительно меньшими, чем междуядерное расстояние AB. Расстояние от электрона на этой орбите до ядра B практически постоянно и равно $AB = R$, поэтому

$$\left\langle \alpha_A \left| \left(\frac{[\boldsymbol{\mu}_A \times \mathbf{r}_A]}{r_A^3} \cdot \frac{[\boldsymbol{\mu}_B \times \mathbf{r}_B]}{r_B^3} \right) \right| \alpha_A \right\rangle \approx \left(\left\langle \alpha_A \left| \frac{[\boldsymbol{\mu}_A \times \mathbf{r}_A]}{r_A^3} \right| \alpha_A \right\rangle \cdot \frac{[\boldsymbol{\mu}_B \times \mathbf{R}]}{R^3} \right) = 0, \tag{VI.52}$$

ибо орбита $|\alpha_A\rangle$ имеет вполне определённую чётность по отношению к ядру A. Во втором приближении теории возмущений, кроме члена первого порядка $\langle O_3 \rangle$, можно получить другие вклады в спин-спиновое взаимодействие, комбинируя члены O_2, S_1, S_2 по два. Полученные таким способом члены имеют вид $\langle 0|PCQ|0\rangle$, где P (и Q) — один из трёх операторов O_2, S_1, S_2, а C — оператор, уже определённый выше,

$$C = \sum_n{}' \frac{|n\rangle\langle n|}{E_0 - E_n}.$$

Из шести комбинаций, которые можно образовать таким способом, комбинации, смешивающие орбитальные и спиновые члены, а именно (O_2, S_1) и (O_2, S_2) не дают вклада. Доказательство этого утверждения аналогично уже приведённому выше для случая химического сдвига: если зависящие от спинов силы (например, спин-орбитальные) малы, то C будет чисто орбитальным оператором, и так как основное состояние $|0\rangle$ — собственное состояние полного спина с равным нулю собственным значением, член вида $\langle 0|O_2 C S_{1,2}|0\rangle$ равен нулю. Кроме того, если опыт проводится в жидкости и наблюдается только скалярная часть взаимодействия, то смешанные члены $\langle 0|S_1 C S_2|0\rangle$ также равны нулю благодаря различию трансформационных свойств S_1 и S_2.

Грубую оценку порядка величины полного вклада орбитальных членов $\langle O_3 \rangle + \langle O_2 C O_2 \rangle$ можно сделать следующим образом [23]. Будем считать, что размеры двух атомов A и B, содержащих ядерные спины $\boldsymbol{\mu}_A$ и $\boldsymbol{\mu}_B$, значительно меньше, чем расстояние $AB = R$; тогда поле, созданное спином $\boldsymbol{\mu}_A$, приблизительно однородно в области атома B и имеет составляющие

$$H_\beta = -\mathscr{E}_{\beta\nu}\mu_A^\nu,$$

где

$$\mathscr{E}_{\beta\nu} = R^{-5}\big(R^2\delta_{\beta\nu} - 3R_\beta R_\nu\big). \tag{VI.53}$$

Вводя тензор экранирования $\Sigma_B^{\alpha\beta}$ для атома B, получаем для энергии взаимодействия ядерного спина $\boldsymbol{\mu}_B$ с этим полем выражение

$$-\mu_B^\alpha\big(\delta_{\alpha\beta} - \Sigma_B^{\alpha\beta}\big)H_\beta. \tag{VI.54}$$

Отсюда для косвенного взаимодействия найдём

$$-\mu_B^\alpha \Sigma_B^{\alpha\beta} \mathscr{E}_{\beta\nu}\mu_A^\nu.$$

К этому выражению должен быть прибавлен аналогичный член, содержащий тензор экранирования $\Sigma_A^{\alpha\beta}$ для атома A. Таким образом, отношение энергии орбитального

косвенного и прямого взаимодействий $-\mu_A^\alpha \mu_B^\beta \mathscr{E}_{\alpha\beta}$ имеет порядок постоянной экранирования σ, которая всегда оказывается очень малым числом. Поскольку в определённых случаях косвенное взаимодействие может даже превосходить прямое, то ясно, что орбитальное взаимодействие не будет его преобладающей частью. Ниже рассмотрены некоторые приближённые способы оценки косвенных взаимодействий.

2. Приближение Гайтлера–Лондона. В приближении Гайтлера–Лондона химическая связь между двумя атомами A и B описывается двухэлектронной волновой функцией

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\Delta^2)}}\big[\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\varphi_A(2)\big]\chi(1, 2). \qquad \text{(VI.55)}$$

Здесь φ_A и φ_B — нормированные атомные орбиты, относящиеся соответственно к атомам A и B, или линейные комбинации таких орбит, а $\chi(1, 2)$ — функция двух электронных спинов $\mathbf{s}_1$ и $\mathbf{s}_2$, описывающая синглетное спиновое состояние (заметим, что (VI.55) не слетеровский детерминант, а сумма двух таких детерминантов). Постоянная

$$\Delta = \int \varphi_A^*(1)\varphi_B(1)\, dr$$

определяет степень перекрытия двух орбит. В близком приближении, когда оператор C заменяется постоянной, косвенное взаимодействие между двумя ядерными спинами $\boldsymbol{\mu}_A$ и $\boldsymbol{\mu}_B$ определяется выражением

$$-\frac{1}{\Delta E}\Big\langle \psi(1, 2)\Big|\big[\mathscr{H}_A(1) + \mathscr{H}_B(2) + \mathscr{H}_A(2) + \mathscr{H}_B(1)\big]^2\Big|\psi(1, 2)\Big\rangle \qquad \text{(VI.56)}$$

(индекс λ для ориентации молекулы опущен), где $\mathscr{H}_A$ и $\mathscr{H}_B$ содержат соответственно $\boldsymbol{\mu}_A$ и $\boldsymbol{\mu}_B$ в сумме $O_1+S_1+S_2$. Естественно, что из (VI.56) должны быть выбраны только члены, билинейные по $\boldsymbol{\mu}_A$ и $\boldsymbol{\mu}_B$. Раскрывая (VI.56) и учитывая (VI.55), получаем шесть типов членов

$$\begin{aligned}
&\langle\varphi_A|\mathscr{H}_A|\varphi_A\rangle\langle\varphi_B|\mathscr{H}_B|\varphi_B\rangle,\\
&\langle\varphi_A|\mathscr{H}_B|\varphi_A\rangle\langle\varphi_B|\mathscr{H}_A|\varphi_B\rangle,\\
&\langle\varphi_A|\mathscr{H}_A|\varphi_B\rangle\langle\varphi_A|\mathscr{H}_B|\varphi_B\rangle,\\
&\langle\varphi_A|\mathscr{H}_A\mathscr{H}_B|\varphi_A\rangle,\\
&\langle\varphi_A|\mathscr{H}_A\mathscr{H}_B|\varphi_B\rangle,\\
&\langle\varphi_B|\mathscr{H}_A\mathscr{H}_B|\varphi_B\rangle,
\end{aligned}$$

где все матричные элементы являются одноэлектронными интегралами. Гамильтониан $\mathscr{H}_A$ велик, если электрон находится вблизи ядра атома A, и мал, если электрон находится где-нибудь в другом месте. Поэтому разумно ожидать, что первый член будет значительно больше остальных, и в первом приближении можно сохранить только этот член. Если орбиты φ_A и φ_B представляются вещественными волновыми функциями, так что орбитальный момент замораживается (как это бывает обычно в случае диамагнитных веществ), то $\langle\varphi_A|O_1|\varphi_A\rangle = 0$, и остаются только спиновые члены. Тогда ожидаемая величина

$$\langle\varphi_A|\mathscr{H}_A|\varphi_A\rangle = \big\langle\varphi_A\big|S_1^A + S_2^A\big|\varphi_A\big\rangle$$

обязательно имеет вид $(\mathbf{I}_A\cdot\gamma\hbar\mathscr{S}_A\cdot\mathbf{s})$, где $\mathscr{S}_A$ — некоторый тензор, который описывал бы сверхтонкую структуру атома A, если бы можно было пренебречь искажением орбиты

φ_A присутствием атома B. В этом случае взаимодействие между двумя спинами $\mathbf{I}_A$ и $\mathbf{I}_B$ можно записать в виде $(\mathbf{I}_A \cdot \hbar\mathscr{I}_{AB} \cdot \mathbf{I}_B)$, где симметричный тензор $\mathscr{I}_{AB}$ определяется выражением

$$(\mathbf{I}_A \cdot \hbar\mathscr{I}_{AB} \cdot \mathbf{I}_B) = -\frac{2\hbar^2\gamma_A\gamma_B}{(1+\Delta^2)\Delta E}\big\langle\chi(1,\,2)\big|\big\{(\mathbf{I}_A \cdot \mathscr{S}_A \cdot \mathbf{s}_2)(\mathbf{I}_B \cdot \mathscr{S}_B \cdot \mathbf{s}_2)\big\}\big|\chi(1,\,2)\big\rangle \quad \text{(VI.57)}$$

и $\{AB\}$ — симметризованное произведение, равное $1/2(AB+BA)$. Поскольку $\chi(1,\,2)$ — синглетная спиновая функция, справедливы следующие соотношения:

$$\langle\chi|s_{1x}s_{2x}|\chi\rangle = \frac{1}{3}\langle\chi|(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2)|\chi\rangle = -\frac{1}{4},$$
$$\langle\chi|s_{1x}s_{2y}|\chi\rangle = 0,$$

откуда

$$\hbar\mathscr{I}_{AB} = -\frac{\hbar^2\gamma_A\gamma_B}{2(1+\Delta^2)\Delta E}\{\mathscr{S}_A\mathscr{S}_B\}, \quad \text{(VI.58)}$$

где $\{\mathscr{S}_A\mathscr{S}_B\}$ — симметризованное тензорное произведение тензоров $\mathscr{S}_A$ и $\mathscr{S}_B$.

Из (VI.58) видно, что $\mathscr{I}$ — величина порядка $\nu_A\nu_B/\nu_0$, где ν_A и ν_B — постоянные сверхтонкого расщепления для каждого атома в единицах частоты, а $\nu_0 = \Delta E/\hbar$ — среднее расстояние (в тех же единицах) между основным и возбуждённым состояниями молекулы. Поэтому следует ожидать значительных $\mathscr{I}$-взаимодействий, когда атомы A и B являются тяжелыми атомами с большими постоянными сверхтонкого расщепления или когда молекула имеет весьма низко расположенные возбуждённые состояния.

Изложенную выше теорию можно применить к молекуле HD; в этом случае изотропная часть J представляет собой единственную часть взаимодействия, которая измерялась в опыте, выполненном с газообразным образцом под давлением [24]. Эта величина оказалась равной $2\pi\cdot 43$ *Гц* (причина, по которой не мог быть поставлен опыт с H_2 будет рассмотрена в гл. XI). Лучше всего полученный результат сравнивать с теорией, если считать ΔE неизвестным и с помощью (VI.58) проверять, получится ли для него разумное значение. Если для φ_A и φ_B взять $1s$-орбиты H и D, то $\mathscr{S}_A$, $\mathscr{S}_B$, $\mathscr{I}_{AB}$ становятся скалярами, и (VI.58) принимает вид

$$J = \frac{\gamma_D}{\gamma_H}\,\frac{\omega_H^2}{2(1+\Delta^2)\Delta E/\hbar}, \quad \text{(VI.59)}$$

где $\omega_H/2\pi$ — величина сверхтонкого расщепления для водородного атома. Принимая

$$J = 2\pi\cdot 43\ \textit{Гц}, \qquad \omega_H = 2\pi\cdot 1420\ \textit{МГц}, \qquad \Delta^2 = 0{,}55, \qquad \frac{\gamma_D}{\gamma_H} = 0{,}156,$$

найдём, что

$$\Delta E \sim 10\ \textit{эв}.$$

Для описания основного состояния молекулы HD и для вычисления J по выражению (VI.56) значительно лучше использовать вместо приближения Гайтлера–Лондона волновую функцию Джеймса и Кулиджа. Значение ΔE, полученное таким способом, равно 19 *эв* [20]. Для расстояния между возбуждённым триплетным и основным состояниями Джеймс и Кулидж нашли 9 *эв*. Хотя для описания основного

состояния волновая функция Джеймса и Кулиджа, несомненно, лучше, чем приближение Гайтлера–Лондона, неопределённости, обусловленные использованием близкого приближения, таковы, что любое дальнейшее обсуждение этого расхождения, по-видимому, бесполезно.

Интересно выяснить природу косвенного спин-спинового взаимодействия в другом веществе, а именно в твёрдом ацетате меди, однако отметим, что благодаря экспериментальным трудностям косвенное спин-спиновое взаимодействие в нём до сих пор не наблюдалось.

Опыты по электронному резонансу [25] показали, что в кристалле ацетата меди ионы меди Cu^{2+} с электронными спинами $1/2$ объединяются в пары и что между этими спинами существует электронное обменное взаимодействие $A(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2)$. Знак A положителен, а его величина $\sim 1/20$ *эв*. Таким образом, каждая пара ионов имеет диамагнитное основное состояние $S = 0$ и парамагнитное возбуждённое состояние $S = 1$, в котором можно наблюдать парамагнитный резонанс. Очевидная аналогия с молекулой HD позволяет сразу вычислить косвенное взаимодействие с помощью формулы (VI.58), принимая $\Delta E = A$. Сравнивая со случаем HD, можно сделать следующие выводы.

1) При $\Delta E = 1/20$ *эв* вместо $\Delta E \approx 10$ *эв* (при равенстве остальных величин) косвенное взаимодействие должно быть в 200 раз больше. На основании известных значений сверхтонких взаимодействий для изолированных ионов Cu^{2+}, измеренных в различных солях меди, должны ожидаться значения $\mathscr{I}$ порядка $2\pi \cdot 7500$ *Гц*, т. е. почти в 20 раз больше, чем величина обычного дипольного взаимодействия между ядерными спинами пары.

2) Поскольку основной вклад во взаимодействие $\mathscr{I}$ вносится отдельным возбуждённым состоянием, то близкое приближение хорошо подтверждается.

3) Тензоры $\mathscr{S}_A$ и $\mathscr{S}_B$, описывающие сверхтонкую структуру индивидуальных ионов меди, обладают большой анизотропией. Отношение между наибольшим и наименьшим главными значениями тензора порядка 7. Оси двух тензоров $\mathscr{S}_A$ и $\mathscr{S}_B$ для двух ионов пары параллельны, и соответствующая величина (анизотропия) для тензора $\mathscr{I}$, определённого формулой (VI.58), может быть порядка 50.

В качестве третьего примера, в котором может быть использовано приближение Гайтлера–Лондона, проведём анализ [26] тонкой структуры спектра квадрупольного резонанса в кристаллическом йоде [27].

Орбиты φ_A и φ_B предполагаются линейными комбинациями $5s$- и $5p_\sigma$-атомных орбит атомов двухатомной молекулы йода

$$\begin{aligned} \varphi_A &= \sqrt{s}\,\varphi_{5sA} + \sqrt{1-s}\,\varphi_{5p_\sigma A}, \\ \varphi_B &= \sqrt{s}\,\varphi_{5sB} + \sqrt{1-s}\,\varphi_{5p_\sigma B}, \end{aligned} \qquad \text{(VI.60)}$$

где постоянная s — мера s-характера волновой функции. Тензор $\mathscr{I}_{AB}$, описывающий косвенное взаимодействие, можно вычислить по (VI.58). Тензоры сверхтонкого взаимодействия $\mathscr{S}_A$ и $\mathscr{S}_B$ легко найти, вычисляя ожидаемые значения гамильтониана (VI.32) с помощью волновых функций (VI.60). Если ось z направить вдоль оси молекулы йода, то

$$\begin{aligned} \frac{\mathscr{S}_z}{\mu_B} &= s\,\frac{16\pi}{3}|\psi_{5s}(0)|^2 + (1-s)\frac{8}{5}\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{5p}, \\ \frac{\mathscr{S}_x}{\mu_B} &= \frac{\mathscr{S}_y}{\mu_B} = s\,\frac{16\pi}{3}|\psi_{5s}(0)|^2 - (1-s)\frac{4}{5}\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{5p}; \end{aligned} \qquad \text{(VI.61)}$$

кроме того, из (VI.58) имеем

$$\mathscr{I}_z = \frac{\hbar\gamma^2}{2\Delta E}\mathscr{S}_z^2, \qquad \mathscr{I}_x = \mathscr{I}_y = \frac{\hbar\gamma^2}{2\Delta E}\mathscr{S}_x^2,$$

где пренебрегается перекрытием Δ двух орбит φ_A и φ_B. Несколько неопределённые экспериментальные данные приблизительно соответствуют

$$\mathscr{I}_z = \mathscr{I}_x = \mathscr{I}_y = 2\pi \cdot 3000 \text{ } \textit{Гц}.$$

Значение $\langle 1/r^3\rangle_{5p}$ точно известно из наблюдения спектра атома йода, $|\varphi_{5s}(0)|^2$ можно подсчитать с помощью волновых функций экранированных атомов, а s-характер связи определяется либо по анизотропии, либо по абсолютной величине главных значений тензора $\mathscr{I}$. Изотропия $\mathscr{I}_z = \mathscr{I}_x$ потребовала бы $s = 1$, что привело бы, если принять $\Delta E = 5$ *эв*, к неприемлемому значению $\mathscr{I}_z = 2\pi \cdot 78$ *кГц*.

Так как величина главных значений тензора $\mathscr{I}$ более чувствительна к значению s, чем его анизотропия, то авторы [26] выбрали значение $s = 0{,}22$, которое при сделанных ими предположениях должно давать

$$\mathscr{I}_z/2\pi = 6 \text{ } \textit{кГц}, \qquad \mathscr{I}_x/2\pi = \mathscr{I}_y/2\pi = 2{,}4 \text{ } \textit{кГц}.$$

Это значение s представляет собой компромисс между значениями, полученными из наблюдавшейся анизотропии и абсолютной величины взаимодействия. Совпадение $s = 0{,}22$ с другими химическими данными вполне приемлемо.

3. Метод молекулярных орбит. Метод молекулярных орбит, позволяющий подходить к проблеме химической связи другим, отличным от приближения Гайтлера–Лондона путём, также даёт возможность рассмотреть проблему косвенных спин-спиновых взаимодействий [22].

В принципе метод молекулярных орбит состоит в распространении метода самосогласованного поля для атомов на молекулы. Вместо центрального самосогласованного поля, как в случае атомов, рассматривается самосогласованное поле, обладающее симметрией молекулы. Осуществить практически такое обобщение слишком трудно, и часто, пренебрегая самосогласованностью, довольствуются представлением каждой молекулярной орбиты в виде линейной комбинации орбит, относящихся к различным атомам молекулы. В случае диамагнитной молекулы в основном состоянии можно принять, что имеются p ортогональных орбит $\psi_1, \ldots, \psi_p$, населённых $2p$ электронами. Учитывая спин, можно построить слетеровский детерминант Ψ_0 из $2p$ одноэлектронных состояний (по два на орбиту). Затем можно подсчитать косвенное взаимодействие второго порядка с помощью соотношения

$$\sum_n{}' \sum_{N,N'} \sum_{k,k'=1}^{2p} \frac{\langle\Psi_0|\mathscr{H}_N(k)|n\rangle\langle n|\mathscr{H}_{N'}(k')|\Psi_0\rangle}{E_0 - E_n}, \tag{VI.62}$$

где $\mathscr{H}_N(k)$ — гамильтониан (VI.32) k-го электрона относительно ядра N. Если используется близкое приближение, то (VI.62) принимает вид

$$-\frac{1}{\Delta E}\sum_{N,N'}\sum_{k,k'}\langle\Psi_0|\mathscr{H}_N(k)\mathscr{H}_{N'}(k')|\Psi_0\rangle. \tag{VI.63}$$

Выражение (VI.63) можно записать в явной форме, пользуясь обычными правилами раскрытия слетеровских детерминантов. При этом получаются члены следующих типов:

одночастичные матричные элементы

$$\langle\psi_p|\mathscr{H}_N\mathscr{H}_{N'}|\psi_p\rangle,$$

прямые двухчастичные матричные элементы

$$\langle\psi_p(1)\psi_q(2)|\mathscr{H}_N(1)\mathscr{H}_N(2)|\psi_p(1)\psi_q(2)\rangle,$$

обменные двухчастичные матричные элементы

$$\langle\psi_p(1)\psi_q(2)|\mathscr{H}_N(1)\mathscr{H}_N(2)|\psi_q(1)\psi_p(2)\rangle.$$

Орбиты ψ_p не обязательно локализованы вблизи некоторого отдельного атома, поэтому не существует простого критерия оценки относительной величины этих членов, как в приближении Гайтлера–Лондона. Поскольку каждая молекулярная орбита является линейной комбинацией

$$\psi_p = \sum_{N,q} C^p_{Nq}\varphi_{Nq},$$

где φ_{Nq} — атомные орбиты атома N, то (VI.63) может быть вычислено, если известны C^p_{Nq}. Дальнейшее развитие этого метода можно найти в [22]. В разделе о металлах (см. гл. VI, § 6, б), где орбиты электронов проводимости простираются на весь образец, будет рассмотрено важное приложение описанного метода.

§ 6. ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПАРАМАГНИТНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

а. Неметаллы

1. Природа взаимодействия. Рассмотрим атом (или ион) с одним электроном вне замкнутых оболочек, принадлежащий плотному веществу, и прежде всего будем считать, что спин-орбитальное взаимодействие пренебрежимо мало по сравнению с электростатическим, обусловленным его окружением. Из общей теоремы [28] следует, что при достаточно общих условиях основное состояние такого атома не будет иметь орбитального вырождения. (При этом остается двукратное вырождение, соответствующее двум ориентациям электронного спина.) В соответствии с доказательством, приведённым в разделе Б, § 5, а, орбитальная волновая функция φ этого состояния является вещественной и ожидаемое значение $\langle\varphi|\mathbf{l}|\varphi\rangle$ орбитального момента равно нулю. Ожидаемое значение гамильтониана (VI.32) $\langle\varphi|S_1 + S_2|\varphi\rangle$ определяет тензорное взаимодействие $\hbar\gamma(\mathbf{I}\cdot\mathscr{S}\cdot\mathbf{S})$ между ядром и электронным спином (это уже было отмечено в разделе Б, § 5, в). Если разложить φ по сферическим гармоникам $\varphi = \sum_l a_l\varphi_l$, то её изотропная или s-часть $a_0\varphi_0$ даёт вклад $\hbar A(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$ в скалярную часть этого взаимодействия, где

$$A = \frac{16\pi}{3}\,\mu_B\gamma|a_0|^2|\varphi_0(0)|^2, \tag{VI.64}$$

в то время как другие составляющие φ_l дадут вклад с равным нулю шпуром, определяемый выражением

$$(\mathbf{I}\cdot\mathscr{S}'\cdot\mathbf{S}) = 2\mu_B\sum_{l,l'} a_l a^*_{l'}\left\langle\varphi_{l'}\left|3\,\frac{(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{S}\cdot\mathbf{r})}{r^5} - \frac{(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})}{r^3}\right|\varphi_l\right\rangle, \tag{VI.65}$$

где

$$|l - l'| = 0,\ 2.$$

Если, например, φ — волновая функция вида $p_\sigma = f(r)Y_1^0(\theta,\,\varphi)$, то

$$\mathscr{S} = \mathscr{S}' = \begin{pmatrix} -{}^1\!/_2\,P \\ -{}^1\!/_2\,P \\ P \end{pmatrix}, \qquad P = \frac{8\mu_B}{5}\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p . \tag{VI.66}$$

Для волновой функции $d = f(r)Y_2^0(\theta,\,\varphi)$

$$P = \frac{8\mu_B}{7}\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p$$

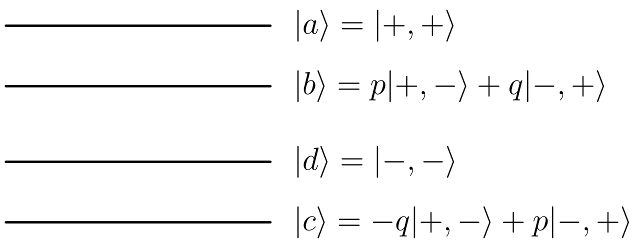
и т. д. Сверхтонкие взаимодействия для s-электронов обычно значительно больше, чем для электронов с $l \neq 0$, так что даже малая примесь φ_0 в разложении для φ оказывает большое влияние на тензор $\mathscr{S}$.

Эти результаты можно обобщить несколькими способами. Во-первых, если зависящие от спина взаимодействия, например, спин-орбитальное взаимодействие, не слишком малы, так что орбитальный момент не полностью замораживается, то общая теорема Крамерса [29] устанавливает, что в отсутствие внешнего магнитного поля в основном состоянии остаётся двукратное вырождение. Хотя ни одна из двухэлектронных волновых функций, принадлежащих двукратно вырожденному множеству основного энергетического уровня, не может быть записана в виде простого произведения орбитальной волновой функции на спиновую функцию, однако можно, используя те же аргументы, что и в гл. II, представить гамильтониан (VI.32) в пределах этого множества в билинейной форме $\gamma\hbar(\mathbf{S}\cdot\mathscr{S}\cdot\mathbf{I})$, где $\mathbf{S}$ теперь является фиктивным или эффективным спином ${}^1\!/_2$ [30]. Между прочим, зеемановское взаимодействие электронного магнитного момента с внешним полем в этом случае также становится анизотропным тензорным взаимодействием $\mu_B(\mathbf{H}\cdot g\cdot\mathbf{S})$. Обычно два тензора g и $\mathscr{S}$ имеют одинаковые главные направления, определяемые симметрией окружения, однако, очевидно, что при этом они обладают совершенно разной анизотропией (например, если $\varphi = p_\sigma$, то орбитальный момент замораживается, и тензор g становится изотропным, в то время как $\mathscr{S}$ определяется выражением (VI.66)).

Во-вторых, для атомов с более чем одним электроном вне замкнутых оболочек, спины которых образуют общий спин S, ещё можно определить сверхтонкое взаимодействие $\gamma_n\hbar(\mathbf{I}\cdot\mathscr{S}\cdot\mathbf{S})$. В качестве хорошо известного примера можно привести дважды ионизированный марганец Mn^{2+}, для которого электронный спин $S = {}^5\!/_2$. Ион характеризуется сильно выраженной изотропной сверхтонкой структурой, полностью определяемой примесью электронных s-орбит возбуждённых конфигураций [30].

В-третьих, можно рассматривать магнитное взаимодействие неспаренного электрона с ядерным спином I, *не* относящимся к тому же атому. Если расстояние R ядерного спина $\mathbf{I}$ от атома велико по сравнению с размерами решётки, то поле $\mathbf{H}_n$, созданное ядерным моментом $\gamma\hbar\mathbf{I}$ в месте расположения атома, можно считать однородным. Тогда выражение для электронно-ядерного взаимодействия получается путём замены $\mathbf{H}$ на $\mathbf{H}_n$ в зеемановском тензорном взаимодействии $\mu_B(\mathbf{H}\cdot g\cdot\mathbf{S})$. Если, с другой стороны, электронная волновая функция φ в месте расположения ядерного спина $\mathbf{I}$ имеет отличные от нуля значения, то при расчёте сверхтонкого взаимодействия нужна некоторая осмотрительность, чтобы избежать ложных неопределённостей. Для одного неспаренного электрона с замороженным орбитальным моментом это взаимодействие определяется выражением

$$\frac{16\pi}{3}\,\mu_B\gamma\hbar(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})|\varphi(\mathbf{R})|^2 + 2\mu_B\gamma\hbar\left(\mathbf{I}\cdot\operatorname{grad}_R\int\frac{\operatorname{div}\mathbf{S}\varrho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}\,d^3r\right). \tag{VI.67}$$



Фиг. 28. Энергетические уровни электронного спина S в случае изотропного сверхтонкого взаимодействия $\hbar A(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$ для $I = {}^1\!/_2$ в сильном магнитном поле. Символом $|+,-\rangle$ обозначается состояние, для которого $S_z = +{}^1\!/_2$, $I_z = -{}^1\!/_2$. Коэффициенты перемешивания состояний равны: $q \approx A\hbar/4\beta H \ll 1$, $p = \sqrt{1-q^2} \approx 1$.

Первый член представляет собой изотропное контактное взаимодействие, в то время как второй — взаимодействие магнитного момента $\gamma\hbar\mathbf{I}$ с определяемым из классической магнитостатики магнитным полем, существующим внутри непрерывного распределения намагниченности с плотностью $\mathbf{M} = -2\mu_B\varrho\mathbf{S}$, где $\varrho = |\varphi|^2$. Эта плотность намагниченности обусловлена электронным спином.

2. Возможность наблюдения ядерного резонанса. *а) Ядерный и электронный спины принадлежат одному и тому же атому.* Если интересующее нас ядро принадлежит парамагнитному атому (или иону), то магнитное поле электронов в месте расположения ядра, определяемое формулой (VI.33), по порядку величины обычно больше, чем внешнее поле H_0. Поэтому ядерное зеемановское взаимодействие $-\gamma\hbar(\mathbf{H}\cdot\mathbf{I})$ оказывается малым возмущением, по отношению к которому основной гамильтониан представляет собой сумму электронной зеемановской энергии $\mu_B(\mathbf{H}\cdot g\cdot\mathbf{S})$ и энергии сверхтонкого взаимодействия $\gamma\hbar(\mathbf{I}\cdot\mathscr{S}\cdot\mathbf{S})$.

Для простоты предположим, что зеемановское тензорное взаимодействие изотропно (замороженный орбитальный момент), сверхтонкое взаимодействие $\hbar A(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$ также изотропно, а ядерный и электронный спины равны ${}^1\!/_2$. В сильном поле, т. е. в таком поле H, что $\mu_B H \gg \hbar A$, существует четыре энергетических уровня системы, как показано на фиг. 28.

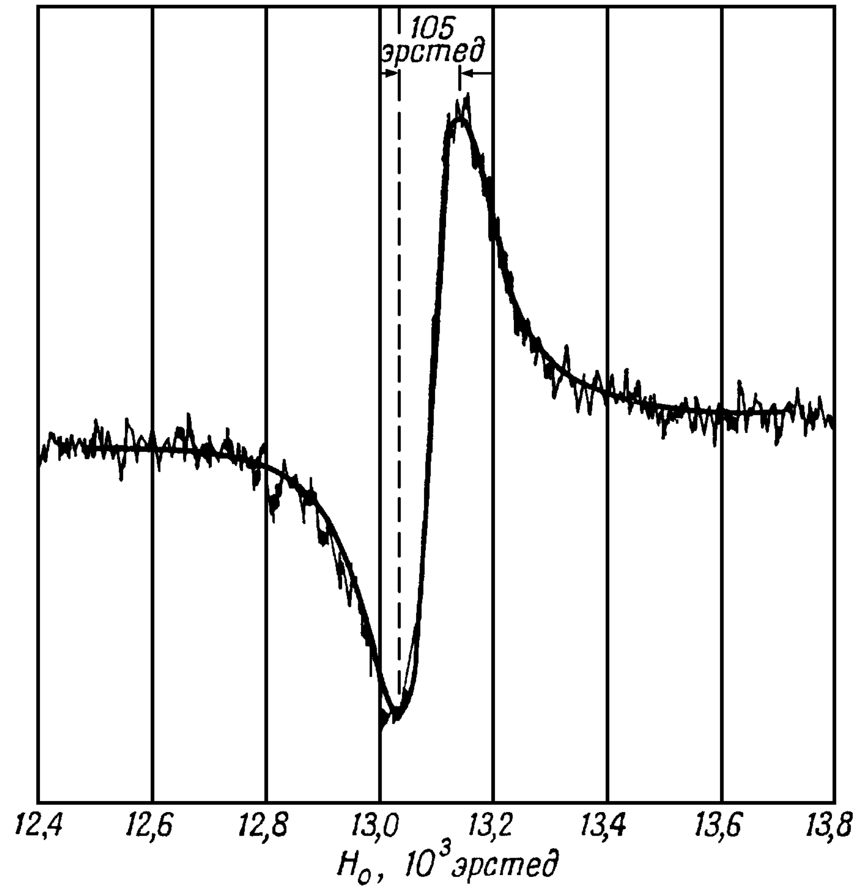
Переход $a \to b$ или $c \to d$, при котором ядерный спин переворачивается, а ориентация электронного спина остаётся неизменной, аналогичен обычному переворачиванию спина ядра во внешнем поле H_0.

Однако следует отметить, что «ядерный» переход спина $a \to b$, индуцированный радиочастотным полем H_1, является в действительности электронным переходом в том смысле, что его вероятность пропорциональна

$$W_{ab} \sim |\langle a| - 2\mu_B H_1 S_x + \gamma\hbar H_1 I_x |b\rangle|^2 \sim (4\mu_B^2 q^2 + \gamma^2\hbar^2) \sim \frac{{}^1\!/_4 A^2 + \gamma^2 H_0}{H_0^2}. \qquad \text{(VI.68)}$$

Частота прецессии ядерного спина в поле, созданном электроном в месте расположения ядра ${}^1\!/_2\,A$, обычно значительно больше зеемановской ларморовской частоты γH_0, а член ${}^1\!/_4\,A^2$, обусловленный взаимодействием с электронами, играет основную роль в переходе $a \to b$. Эта особенность имеет не только академическое значение, она приводит к важному следствию, которое состоит в том, что вероятность указанного перехода пропорциональна H_0^{-2}, тогда как в случае обычного ядерного зеемановского перехода она не зависит от H_0.

Следует различать возможности индуцирования такого перехода посредством внешнего радиочастотного поля и его обнаружения по реакции схемы, как было показано в гл. I. Электромагнитное детектирование значительно затрудняется благодаря



Фиг. 29. Образец записи производной кривой поглощения в $KCo^{59}F_3$. Гладкая кривая рассчитана для лоренцевой формы линии: $\nu = 16{,}0074$ *МГц*; температура 298° K; амплитуда модуляции 30 *эрстед*; постоянная времени 3 *сек.*

большой ширине линии перехода. Это вызвано краткостью времени жизни каждого состояния, обусловленной сильной электронной релаксацией, а также локальными вариациями постоянной взаимодействия A, которой пропорциональны интервалы $a \to b$ и $c \to d$. До сих пор нет сообщения о детектировании перехода между двумя сверхтонкими уровнями парамагнитного иона в парамагнитном состоянии.

С другой стороны, вполне возможно вызывать такой переход при помощи сильного радиочастотного поля и детектировать его появление окольным путём через влияние на интенсивность сильного электронного перехода, например $a \to c$. Для измерения сверхтонких расщеплений с большой точностью весьма полезным оказался метод, получивший название двойного электронно-ядерного резонанса. Мы не будем описывать здесь этот метод, поскольку он относится к области электронного резонанса и выходит за рамки настоящей книги.

Если время жизни τ электронного спина в данном состоянии становится очень коротким, то доступным для наблюдения будет, по-видимому, только среднее значение поля, созданного электронами в месте расположения ядра (среднее значение не равно нулю вследствие различия в населённостях состояний с $S_z = +1/2$ и $S_z = -1/2$). Электронные спиновые состояния могут иметь очень короткие времена жизни, если между соседними электронными спинами существует очень сильное обменное взаимодействие вида $\hbar K(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$. Такие взаимодействия, хорошо известные в электронном магнетизме, имеют электростатическую природу и могут соответствовать значениям K порядка $2\pi \cdot 10^{12}$ *Гц* или даже больше. Как показано в гл. V, такое взаимодействие

индуцирует взаимные переворачивания соседних электронных спинов с частотой порядка $K \sim 1/\tau$. Рассматриваемый ядерный спин «чувствует» поле электронов, флуктуирующее с этой частотой. Предугадывая результаты гл. X, можно сделать вывод, что такое усреднение имеет место при условии $A\tau \ll 1$ и что ширина соответствующей ядерной резонансной линии будет иметь порядок $A^2\tau$. Эта величина слишком мала по сравнению с зеемановской ларморовской частотой γH_0, чтобы можно было наблюдать ядерный резонанс.

Указанные условия выполняются, например, при резонансе на ядрах Co^{59} в $KCoF_3$ и CoO в парамагнитном состоянии [31].

Резонансная линия, наблюдавшаяся в $KCoF_3$, имеет лоренцеву форму, как показано на фиг. 29, причём обратная полуширина на половине высоты равна

$$(\Delta\omega)^{-1} = T_2 = 1{,}43 \cdot 10^{-6}\ \textit{сек.}$$

Ядерный гамильтониан можно записать в виде

$$\mathscr{H} = -\gamma\hbar\big(\mathbf{I} \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{H}_e)\big),$$

где $\mathbf{H}_e$ — оператор поля электронов в месте расположения ядра, определённый выражением (VI.33) (просуммированный по семи неспаренным электронам парамагнитного иона Co^{2+}). Благодаря существованию сильного обменного взаимодействия между электронными спинами поле электронов, которое «чувствует» ядро Co^{59}, флуктуирует с приведённой выше средней частотой порядка $\omega_e \sim 2\pi\cdot 10^{12}$ *сек*$^{-1}$; последняя много выше мгновенной частоты ларморовской прецессии $A = \gamma H_e$ ядра в поле электронов.

Ядерный гамильтониан можно тогда заменить выражением

$$\langle\mathscr{H}\rangle = -\gamma\hbar\big(\mathbf{I} \cdot (\mathbf{H} + \langle\mathbf{H}_e\rangle)\big),$$

где $\langle\mathbf{H}_e\rangle$ — среднее значение $\mathbf{H}_e$ для образца в тепловом равновесии; оно значительно меньше мгновенного значения $\mathbf{H}_e$ и даже внешнего поля $\mathbf{H}_0$. Это поле смещает резонансную частоту на несколько процентов от значения, наблюдавшегося в диамагнитных соединениях, в которых весьма сильно проявляются химические сдвиги (см. [15, 16]). Флуктуирующая часть $\mathbf{H}_e - \langle\mathbf{H}_e\rangle \approx \mathbf{H}_e$ вызывает уширение линии порядка $\gamma\langle\mathbf{H}_e^2\rangle/\omega_e$ (в эрстедах), что качественно согласуется с наблюдавшейся шириной. Аналогичные результаты получены для CoO.

б) Ядерный и электронный спины принадлежат различным атомам. Если ядерный и электронный спины принадлежат не одному, а различным атомам, то энергия $\hbar A$ их взаимодействия будет значительно меньше. В этом случае условия $A\tau \ll 1$, $A^2\tau \ll \gamma H_0$, при выполнении которых ядерный спин «чувствует» среднее значение поля электронов, удовлетворяются значительно лучше.

Прежде всего можно исключить из рассмотрения случай, когда парамагнитные атомы (или ионы) образца являются малыми примесями, концентрации которых таковы, что *мгновенное* поле электронов будет меньше ядерного локального поля для всех ядер, за исключением небольшого числа расположенных в непосредственной близости от парамагнитной примеси. Хотя эти примеси и играют важную роль в механизме спин-решёточной релаксации системы ядерных спинов, как будет показано в гл. IX, их влияние на положение энергетических уровней системы и на форму ненасыщенной линии ядерного резонанса пренебрежимо мало.

С другой стороны, в нормальных парамагнитных кристаллах, в которых относительное расположение парамагнитных ионов и «резонирующих» ядер хорошо известно, можно наблюдать сдвиг ядерной резонансной линии, обусловленный средним

полем электронов, наложенным на внешнее поле. «Резонирующие» ядра, занимающие неэквивалентные положения в элементарной ячейке, испытывают различные сдвиги, и резонансная линия может иметь сложную структуру.

В качестве первого примера такой структуры укажем на спектр ядерного резонанса протонов, принадлежащих молекулам воды в кристалле $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [32]. Парамагнитный ион Cu^{2+} с одним электроном, удалённым с $3d$-оболочки, может рассматриваться в первом приближении как свободный спин с магнитным моментом $2\mu_B\mathbf{S}$. Вследствие неполного замораживания орбитального момента в зеемановский тензор g вводится 20-процентная анизотропия. Среднее расстояние между протоном и ионом меди порядка 2,5 Å, и мгновенное поле электронов H_e, действующее на протон, будет порядка 600 *эрстед*. Между соседними ионами Cu^{2+} существует обменное взаимодействие $\hbar K(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$, где константа K должна быть порядка 10^{11}. Величина

$$A\tau \sim \gamma_p \frac{H_e}{K}$$

(где γ_p — гиромагнитное отношение для протона) очень мала, порядка 10^{-4}, и поэтому поле электронов H_e можно смело заменить его средним значением $\langle H_e \rangle$. Вклад $(\gamma_p H_e/K)H_e$ от ионов меди в ширину протонной линии составляет доли эрстеда, т. е. пренебрежимо мал по сравнению с дипольной шириной, обусловленной протон-протонными взаимодействиями. Такое среднее поле $\langle \mathbf{H}_e \rangle$ создаётся классическим диполем с магнитным моментом $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$. Пренебрегая вкладом неполностью замороженных орбитальных моментов и исключая случай очень низких температур, в соответствии с законом Кюри получаем

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{\mu_B^2 \mathbf{H}}{kT}. \qquad \text{(VI.69)}$$

Легко показать, что при учёте анизотропного характера магнитного тензора иона Cu^{2+} величину $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ необходимо заменить на $^1/_4\, \mu_B^2 g^2 \mathbf{H}/kT$, где тензор g^2 представляет собой квадрат тензора g [32].

В элементарной ячейке находятся два неэквивалентных иона Cu^{2+} и, следовательно, a priori двадцать неэквивалентных протонов. При произвольной ориентации внешнего поля $\mathbf{H}_0$ должно существовать двадцать различных значений поля электронов $\langle \mathbf{H}_e \rangle$ и двадцать компонент линии ядерного протонного резонанса. Это число уменьшается до десяти благодаря существованию у элементарной ячейки центра симметрии. Эти десять линий, интервалы между которыми пропорциональны H_0 и обратно пропорциональны температуре, согласно (VI.69) (за исключением случая очень низких температур ниже 2° K), обладают сложной, но полностью поддающейся расчёту зависимостью от ориентации внешнего поля и были разрешены при температурах жидкого гелия. Каждая линия в действительности должна быть дублетом благодаря существованию дипольных взаимодействий между двумя протонами молекулы воды, как будет детально показано в гл. VII. Вследствие большой ширины линии эти дублеты не могли быть полностью разрешены [33].

Наконец, следует отметить, что дипольное поле электронов $\langle \mathbf{H}_e \rangle$ в месте расположения данного ядра включает вклады от всех ионов Cu^{2+} образца и, следовательно, как известно, зависит от формы образца. Эту зависимость можно вычислить с помощью классической магнитостатики, принимая плотность намагниченности равной $\mathbf{M} = N\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$, где N — число элементарных ячеек в единице объёма, а $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ — средний магнитный момент элементарной ячейки.

В качестве второго примера [34] может служить протонный резонанс в $CuCl_2{\cdot}2H_2O$. Спектр ядерного резонанса в этом случае проще, чем для сульфата меди, потому что

в элементарной ячейке существует только четыре неэквивалентных протона, а поэтому наблюдается четыре дублета (дублетная структура, как и раньше, соответствует взаимодействию между протонами молекулы воды). Если пренебречь анизотропией (~10%) магнитного тензора g иона меди в $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, то угловая зависимость парамагнитного сдвига для каждого протона имеет вид $(1 - 3\cos^2\theta)$, где θ — угол между внешним полем и вектором $\mathbf{r}$, соединяющим протон с ионом. Эта зависимость подтверждается на опыте.

Третьим примером ядерного резонанса в парамагнитном кристалле может служить резонанс F^{19} в MnF_2 [35]. Структурные данные, относящиеся к этой задаче, можно обобщить следующим образом: в элементарной ячейке находится два типа атомов фтора и наблюдается две резонансные линии. Каждая элементарная ячейка содержит четыре атома фтора, по два каждого типа, и два иона Mn^{2+}. Каждый атом фтора имеет связь одного типа с двумя ионами Mn^{2+} (тип I) и связь другого типа (тип II) с одним ионом Mn^{2+}.

Как и в двух предыдущих примерах, между электронными спинами ионов Mn^{2+} существует сильное обменное взаимодействие, которое уменьшает магнитное поле электронов в месте расположения ядер фтора до его среднего значения, вызывающего хорошо известный сдвиг линии ядерного резонанса фтора. Отличительная особенность состоит в значительной относительной величине сдвига резонанса, которая при вращении поля в плоскости (001) включает изотропную часть, составляющую 7,34% (при 77° K), и анизотропную дипольную часть, почти в 10 раз меньшую. Эти результаты, по крайней мере качественно, находятся в согласии со спектром электронного резонанса Mn^{2+}, разведённого в ZnF_2 [36]. Наблюдались добавочные линии, обусловленные взаимодействием электронного спина Mn^{2+} с ядерными спинами F^{19}. При этом величина сдвига согласуется со сдвигом, наблюдавшимся в спектре ядерного резонанса F^{19} в MnF_2. Объяснение такого сильного взаимодействия следует искать в не чисто ионном характере связи $Mn^{2+}-F^{-}$ и в том, что, следовательно, в месте каждого ядра фтора существует заметная плотность неспаренных спинов, приводящая к увеличению изотропного контактного взаимодействия между электронными спинами и ядерными спинами фтора. Детальное обсуждение этого вопроса проведено в работе [36].

Соединения $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и MnF_2 становятся антиферромагнитными при 4,3 и 68° K соответственно. Явление ядерного резонанса в антиферромагнитном состоянии будет рассматриваться в разделе Б, § 7 настоящей главы. Спин-решёточная релаксация ядерных спинов в магнитных веществах будет рассматриваться в гл. IX.

б. Металлы

1. Частотный сдвиг в металлах. Взаимодействие электронов проводимости в металлах с ядерными спинами описывается таким же гамильтонианом, что и в неметаллах, но обладает некоторыми специфическими особенностями благодаря следующим свойствам электронов проводимости.

а) Электроны проводимости не локализованы. Каждый электрон проводимости описывается волновой функцией $\varphi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})U_k(\mathbf{r})$, где $U_k(\mathbf{r})$ — периодическая функция решётки, нормированная в объёме V образца, и может быть обнаружен с одинаковой вероятностью в окрестности любого спина металла. С другой стороны, каждый ядерный спин «чувствует» одновременно магнитные поля, создаваемые всеми электронами проводимости металла.

б) Для существующих в металлах электронных плотностей N электроны проводимости ведут себя как вырожденный Ферми-газ даже при комнатных температурах.

В присутствии магнитного поля $\mathbf{H}$ каждый из уровней заполняется парой электронов с противоположными спинами, за исключением уровней вблизи верхней границы распределения Ферми. Избыточное число электронов $n = V(N_- - N_+)$ со спинами, антипараллельными внешнему полю, равно $n = \mu_B H g(E_F)$, где $g(E)\,dE$ — число электронных состояний в интервале от E до $E + dE$ и $E_F = kT_F$ — энергия Ферми. В приближении свободных электронов

$$g(E_F) = \frac{3NV}{2E_F}.$$

Электронная спиновая намагниченность равна

$$M = \frac{\mu_B n}{V} = \mu_B^2 H \,\frac{g(E_F)}{V},$$

а парамагнитная восприимчивость на единицу объёма

$$\chi_p = \frac{M}{H} = \mu_B^2\,\frac{g(E_F)}{V}. \tag{VI.70}$$

Для свободных электронов $\chi_p = 3N\mu_B^2/2kT_F$. Эту величину χ_p можно сравнить с величиной $\chi = N\mu_B^2/4kT$ для связанных электронов. Восприимчивость электронов проводимости практически не зависит от температуры, и, поскольку T_F порядка $10^4 - 10^{5\circ}$ K, она значительно меньше восприимчивости неметаллических твёрдых парамагнитных кристаллов при любых температурах. Отсюда можно сделать важный вывод о том, что нелокализованность орбит и малая не зависящая от температуры (благодаря спариванию спинов) восприимчивость не обязательно существуют одновременно. Так в полупроводниках орбиты электронов проводимости простираются по всему образцу, но вследствие малого числа электронов в полосе проводимости (благодаря чему распределение этих электронов по энергиям является больцмановским) их спины спарены не так сильно, как у металлов.

Выражение для взаимодействия рассматриваемого ядерного спина I с электронами получается суммированием ожидаемых значений сверхтонких взаимодействий (VI.32) этого спина со всеми электронами проводимости. Предположим для простоты, что электронный орбитальный момент полностью заморожен (при необходимости это ограничение может быть легко снято). При описании электронов проводимости в рамках одноэлектронной модели орбиты с двумя электронами не вносят вклада в сверхтонкое взаимодействие, которое можно записать в виде

$$\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\sum_{\substack{\text{По незаполнен-}\\ \text{ным орбитам}}}\left\langle\varphi_k\left|2\mu_B\left[\frac{3(\mathbf{r}_k\cdot\mathbf{s}_k)\mathbf{r}_k}{r_k^5} - \frac{\mathbf{s}_k}{r_k^3} + \frac{8\pi}{3}\mathbf{s}_k\delta(\mathbf{r}_k)\right]\right|\varphi_k\right\rangle, \tag{VI.71}$$

где $\mathbf{r}_k$ и $\mathbf{s}_k$ определяют соответственно координаты и спин неспаренного электрона на орбите φ_k. Как уже отмечалось в разделе Б, § 6, а, выражение $\langle\varphi_k|\ |\varphi_k\rangle$ можно записать в виде $\mathscr{S}_k\cdot\mathbf{s}_k$, где $\mathscr{S}_k$ — тензор, компоненты которого зависят от природы орбит φ_k, и (VI.71) принимает вид

$$\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\sum_{\substack{\text{По незаполнен-}\\ \text{ным орбитам}}}\mathscr{S}_k\cdot\mathbf{s}_k. \tag{VI.72}$$

Предположим, что $\mathscr{S}_k$ имеет приблизительно одинаковое значение для всех незаполненных орбит вблизи границы Ферми; тогда выражение (VI.72) преобразуется в следующее:

$$\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\mathscr{S}\cdot\sum_{\substack{\text{По незаполнен-}\\ \text{ным орбитам}}}\mathbf{s}_k = \gamma\hbar(\mathbf{I}\cdot\mathscr{S}\cdot\mathbf{S}), \tag{VI.73}$$

где $\mathbf{S}$ — общий электронный спин металлического образца. В присутствии внешнего поля H_0 имеем

$$2\mu_B\mathbf{S} = -V\mathbf{M} = -V\chi_p\mathbf{H}_0$$

и взаимодействие (VI.73) можно переписать в форме

$$-V\,\frac{\gamma\hbar}{2\mu_B}(\mathbf{I}\cdot\chi_p\mathscr{S}\cdot\mathbf{H}_0). \qquad \text{(VI.74)}$$

Таким образом, ядерный спин $\mathbf{I}$, кроме внешнего поля H_0, «чувствует» внутреннее поле $V\chi_p(\mathscr{S}\cdot\mathbf{H}_0)/2\mu_B$, которое вызывает парамагнитный сдвиг линии ядерного резонанса (известный в литературе как найтовский сдвиг по имени Найта, который первым наблюдал его в меди в 1949 г.), пропорциональный величине внешнего поля H_0.

Если тензоры $\mathscr{S}_k$, соответствующие различным орбитам φ_k, неодинаковы, то тензор $\mathscr{S}$ представляет собой среднее значение тензоров $\mathscr{S}_k$ по всем орбитам вблизи поверхности Ферми.

Существует принципиальное различие между найтовским сдвигом и парамагнитным сдвигом ядерного резонанса в неметаллическом веществе, например, в сульфате меди (кроме очень сильно отличающейся температурной зависимости). В последнем случае каждый ядерный спин «чувствует» магнитное поле только одного электронного спина, и это поле можно заменить вследствие очень быстрых переворачиваний спина, вызванных обменом или очень коротким временем спин-решёточной релаксации, его средним *по времени* значением. В металлах же, где электроны проводимости не локализованы, каждый ядерный спин «чувствует» сравнимые по величине магнитные поля от всех электронов образца одновременно, и среднее поле является средним *по ансамблю.*

Одноэлектронное описание неточное, поскольку оно не учитывает пространственных корреляций между электронами, что подтверждается, например, неточностью результатов, к которым приводит это приближение при вычислении магнитной восприимчивости электронов проводимости. Поэтому стоит показать чисто формальным путём, что существование тензорного взаимодействия типа (VI.74) между ядерным спином и внешним полем H_0 фактически не зависит от способа описания.

Пусть $\varrho(1, 2, \ldots, N)$ — статистический оператор, описывающий N электронов проводимости в присутствии магнитного поля H_0, где индексы 1, 2, ... обозначают орбитальные и спиновые степени свободы электронов 1, 2, ... Энергию взаимодействия между этими электронами и ядерным спином I можно записать в виде

$$\mathrm{Sp}\big\{\varrho(1, 2, \ldots, N)\big(\mathscr{H}_1(1) + \mathscr{H}_1(2) + \ldots + \mathscr{H}_1(N)\big)\big\}, \qquad \text{(VI.75)}$$

где $\mathscr{H}_1$ — гамильтониан сверхтонкого взаимодействия (VI.32). Поскольку этот гамильтониан является одночастичным оператором, то (VI.75) можно переписать следующим образом:

$$N\,\underset{\text{По }(1)}{\mathrm{Sp}}\big\{\varrho_1(1)\mathscr{H}_1(1)\big\}, \text{ где } \varrho_1(1) = \underset{\text{По }(2,\,3,\,\ldots,\,N)}{\mathrm{Sp}}\ \varrho_1(1, 2, \ldots, N).$$

Предположение о том, что орбитальный момент заморожен и восприимчивость не зависит от поля, неизбежно приводит к выражению $\mathbf{\Phi}(\mathbf{r}_1)(\mathbf{H}_0\cdot\mathbf{S}_1)$ для зависящей от спинов части $\varrho_1(1)$, где $\mathbf{\Phi}(\mathbf{r})$ — орбитальный оператор, не зависящий от H_0. Так как зависящую от спинов часть $\mathscr{H}_1$ можно записать в виде $(\mathbf{I}\cdot a(\mathbf{r}_1)\cdot\mathbf{S}_1)$, где $a(\mathbf{r})$ — орбитальный тензорный оператор, то электронно-ядерное взаимодействие можно записать

в форме

$$\operatorname*{Sp}_{\text{По }(1)}\Big\{\boldsymbol{\Phi}(\mathbf{r}_1)(\mathbf{H}_0\cdot\mathbf{S}_1)\big(\mathbf{I}\cdot a(\mathbf{r}_1)\cdot\mathbf{S}_1\big)\Big\} = (\mathbf{I}\cdot\mathscr{D}\cdot\mathbf{H}_0).$$

Тензор $\mathscr{D}$ определяется выражением

$$\mathscr{D} = \frac{1}{4}\operatorname*{Sp}_{\text{По }(1)}\big\{\boldsymbol{\Phi}(\mathbf{r}_1)a(\mathbf{r}_1)\big\},$$

которое представляет собой соотношение типа (VI.74). Обобщение на случай неполностью замороженного орбитального момента, когда χ_p также становится тензором, очевидно.

Если симметрия электронного окружения ядерного спина I не ниже кубической, то отличными от нуля будут только скалярные части тензоров $\mathscr{D}$ и $\mathscr{S}$. Для одноэлектронной модели это соответствует тому, что вклад в сдвиг даёт только s-часть периодической функции $U_k(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\varphi_k(\mathbf{r})$. В этом случае взаимодействие (VI.74) принимает вид

$$-V\gamma\hbar(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H})\chi_p\,\frac{8\pi}{3}\big\langle|\varphi_k(0)|^2\big\rangle_F, \tag{VI.76}$$

где символ $\langle\ \rangle_F$ означает, что усреднение производится по всем орбитам на границе распределения Ферми.

Вместо волновой функции φ_k более удобно использовать функции $\psi_k(\mathbf{r}) = \sqrt{V/\Omega}\,\varphi_k(\mathbf{r})$; $W_k(\mathbf{r}) = \sqrt{V/\Omega}\,U_k(\mathbf{r})$, нормированные в атомном объёме $\boldsymbol{\Omega}$. Если обозначить восприимчивость на единицу массы через $\widetilde{\chi}_p$ и массу атома через M, то (VI.76) принимает вид

$$-\frac{8\pi}{3}\big\langle|\psi_k(0)|^2\big\rangle_F\widetilde{\chi}_pM\gamma\hbar(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_0).$$

Зеемановская ядерная энергия во внешнем поле равна $-\gamma\hbar(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_0)$, поэтому приведённое выражение соответствует положительному частотному сдвигуK [37]

$$K = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\Delta H}{H_0} = \frac{8\pi}{3}\big\langle|\psi_k(0)|^2\big\rangle_F\widetilde{\chi}_pM. \tag{VI.77}$$

Поскольку s-электроны характеризуются более сильным сверхтонким взаимодействием, чем остальные электроны, даже в случае металлов с некубической структурой, то изотропная часть найтовского сдвига, определяемая выражением (VI.77), будет, вообще говоря, значительно больше анизотропной части. Найтовский сдвиг имеет тенденцию (за некоторыми исключениями) увеличиваться с ростом атомного номера от $2{,}5\cdot10^{-4}$ для Li^7 $2{,}5\cdot10^{-2}$ для Hg^{199}. Таблицу известных значений найтовского сдвига можно найти в обзоре [38].

Соединения, для которых определяются найтовские сдвиги, следует подбирать с учётом существования химических сдвигов. Химические сдвиги существуют в металлах и связаны с вкладами от ионных остовов и за счёт диамагнетизма электронов проводимости, однако эти сдвиги обычно очень малы по сравнению с найтовским сдвигом.

Сравнение теоретического значения сдвига (VI.77) с измеренным можно провести несколькими способами. Можно сделать грубые качественные оценки, рассчитывая парамагнитную восприимчивость для свободных электронов по формуле (VI.70) и, принимая, что $\langle|\psi_k(0)|^2\rangle_F$ равно квадрату атомной волновой функции $|\psi_A(0)|^2$ (последняя часто может быть найдена из сверхтонкой структуры атома).

Для получения более точного значения сдвига необходимо: 1) непосредственно измерить парамагнитную восприимчивость χ_p или вычислить её с помощью усовершенствованной теории; 2) непосредственно вычислить $\langle|\psi_k(0)|^2\rangle$ для металла; в литературе величины $\langle|\psi_k(0)|^2\rangle_F$ и $|\psi_A(0)|^2$ обычно обозначаются символами P_F и P_A и их отношение P_F/P_A буквой ξ.

Парамагнитная восприимчивость в литии и натрии определялась при помощи формул Крамерса–Кронига [39] путём измерения площади под кривой поглощения спинового резонанса электронов проводимости (абсолютная калибровка производилась путём сравнения этой площади с площадью кривой поглощения для ядерного резонанса в том же образце при той же частоте). При этом получены значения

$$(\chi_p)_{\mathrm{Li}} = (2{,}08 \pm 0{,}1)\cdot 10^{-6} \text{ при } 300^\circ \text{ K},$$
$$(\chi_p)_{\mathrm{Na}} = (0{,}95 \pm 0{,}1)\cdot 10^{-6} \text{ при } 77^\circ \text{ K},$$

находящиеся в хорошем согласии с теоретическими значениями $1{,}87\cdot 10^{-6}$ и $0{,}85\cdot 10^{-6}$ соответственно, полученными с помощью теории, учитывающей корреляции между электронами [40]. Это обстоятельство порождает уверенность в правильности результатов теории для тех металлов, для которых экспериментальные значения χ_p отсутствуют. По измеренной величине сдвига и измеренному или теоретическому значению χ_p можно определить величину P_F (или, если P_A известно, $\xi = P_F/P_A$), дающую интересную информацию об электронной структуре металла. Если обозначить через ξ_K величину P_F/P_A, полученную из (VI.77), где K измерено, χ_p взято из опыта [39], а P_A из спектроскопических данных, то можно сравнить её с величиной $\xi_{\text{теор}}$, полученной из общей теории. Последняя вычислялась для Li и Na [41, 42] и находится в очень хорошем согласии с ξ_K

$$(\xi_K)_{\mathrm{Li}} = 0{,}44, \qquad (\xi_{\text{теор}})_{\mathrm{Li}} = 0{,}49 \pm 0{,}05,$$
$$(\xi_K)_{\mathrm{Na}} = 0{,}70, \qquad (\xi_{\text{теор}})_{\mathrm{Na}} = 0{,}80 \pm 0{,}03.$$

Более подробное изложение этих вопросов можно найти в обзоре [38].

В работе [43] изучалась и сравнивалась с теорией объёмная зависимость найтовского сдвига. Щелочные металлы подвергались давлению до 10^4 *кг/см*^{2}. При 10^4 *кг/см*^{2} наблюдалось изменение в объёме порядка 7% для Li и 25% для Cs. Зависимость объёма от давления можно было выяснить из ранних измерений Бриджмена. Подробно табулированные результаты соответствующих измерений величины K приведены в работе [43]. При наибольших давлениях отношение $(\Delta K/K)/(\Delta V/V)$ имеет порядок

Li	Na	Rb	Cs
+0,15	+0,1	-0,3	-1,7

Используя приведённые выше теоретические выражения для величин χ_p и P_F, можно вычислить их изменение с объёмом. Соответствующее изменение для величины K можно сравнить с опытом; общее согласие превосходное [43].

Наконец, из анализа данных об изменении величины K при постоянном давлении в зависимости от температуры был сделан вывод [43], что это изменение не полностью определяется вариациями объёма, которые обусловлены изменением температуры, но что существует также явная зависимость K от температуры. Не может быть сомнения в том, что экспериментальное изучение найтовского сдвига в металлах и сплавах принесло важную информацию об электронной структуре последних. Дальнейшее рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящей книги.

Если симметрия окружения ядерного спина ниже кубической, то тензор $\mathscr{S}$, описывающий электронно-ядерное взаимодействие в (VI.73) и (VI.74), не сводится к скаляру, и найтовский сдвиг будет зависеть от направления внешнего поля относительно кристаллических осей. В этом случае к изотропному члену $-\gamma\hbar(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H})$ необходимо добавить анизотропный член

$$-\gamma\hbar(K'_X I_x H_x + K'_Y I_Y H_Y + K'_Z I_Z H_Z),$$

где OX, OY, OZ — главные оси тензора $\mathscr{S}$ и $K'_Z = -(K'_X + K'_Y)$. Например, если электронная волновая функция на поверхности Ферми ведёт себя вблизи ядра как $\sqrt{s}\,\varphi_s + \sqrt{1-s}\,\varphi_{p_\sigma}$, то

$$K'_X = K'_Y = -\frac{1}{2}\,K'_Z,$$

а

$$\frac{K'_Z}{K} = \frac{\dfrac{1-s}{s}\,\dfrac{3}{10\pi}\left\langle\dfrac{1}{r^3}\right\rangle_p}{|\varphi_s(0)|^2}. \tag{VI.78}$$

Как уже отмечалось ранее, эта величина мала. Поскольку составляющие вектора $\begin{pmatrix} K'_X H_X \\ K'_Y H_Y \\ K'_Z H_Z \end{pmatrix}$ внутреннего поля, обусловленного анизотропией, много меньше внешнего поля H_0, то только его составляющая, параллельная внешнему полю, будет вызывать заметный сдвиг резонансной частоты. Эту составляющую

$$\frac{1}{H_0}\big(K'_X H_X^2 + K'_Y H_Y^2 + K'_Z H_Z^2\big)$$

можно записать в виде

$$H_0\big(K'_Z\cos^2\theta + K'_X\sin^2\theta\cos^2\varphi + K'_Y\sin^2\theta\sin^2\varphi\big). \tag{VI.79}$$

Углы θ и φ определяют направление H_0 относительно осей $OXYZ$. В частности, если

$$K'_X = K'_Y = K'_\perp = -\frac{1}{2}\,K'_Z = -\frac{1}{2}\,K'_\parallel,$$

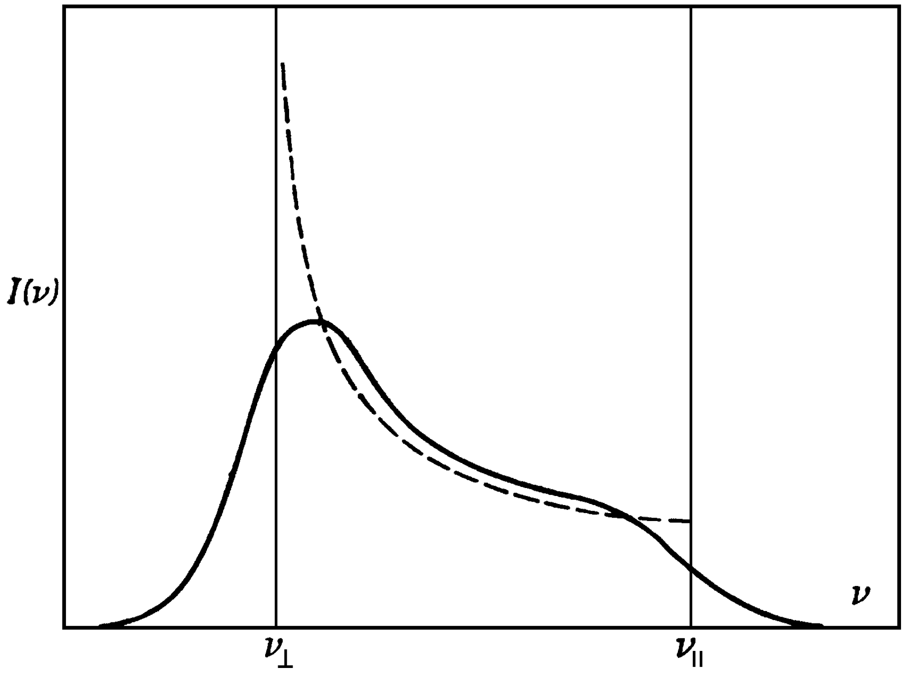
то (VI.79) можно записать в виде $\frac{1}{2}\,H_0 K'_\parallel(3\cos^2\theta - 1)$, и для относительного сдвига частоты получим

$$\frac{\Delta H}{H} = K + \frac{1}{2}\,K'_\parallel\big(3\cos^2\theta - 1\big).$$

Опыты по ядерному резонансу в металлах проводятся на мелких частицах, ориентация кристаллических осей которых внутри образца является случайной, поэтому анизотропный сдвиг проявляется в уширении, пропорциональном внешнему полю. Резонансная частота, отсчитываемая от её среднего значения $\nu_0(1+K)$, равна

$$\nu = \frac{1}{2}\,\Delta\nu'_\parallel\big(3\cos^2\theta - 1\big), \tag{VI.80}$$

где $\Delta\nu'_\parallel = K'_\parallel\nu_0$. Разумеется, $K'_\parallel$, а следовательно, и $\Delta\nu'_\parallel$ может иметь любой знак. Поскольку при случайной ориентации малых частичек все значения $u = \cos\theta$ равновероятны, то часть $g(\nu)\,d\nu$ частиц, для которых частота лежит в интервале от ν до



Фиг. 30. Теоретическая форма линии для поликристаллического порошка, обусловленная анизотропией найтовского сдвига в проводнике с аксиальной симметрией (пунктирная кривая). Сплошной кривой изображена экспериментальная форма линии для случая, когда имеют место дипольное взаимодействие и другие механизмы симметричного уширения линии.

$\nu + d\nu$, пропорциональна $|du| = |du/d\nu| d\nu$ и форма линии $g(\nu)$ определяется выражением

$$g(\nu) \sim \frac{1}{|d\nu/du|} = \frac{1}{3|\Delta\nu'_{\parallel} u|} \alpha \left(1 + \frac{2\nu}{\Delta\nu'_{\parallel}}\right)^{-1/2}. \qquad \text{(VI.81)}$$

Здесь, согласно (VI.80), ν может принимать значения в интервале между $\Delta\nu'_{\parallel}$ и $-\Delta\nu'_{\parallel}/2$; за пределами этого интервала $g(\nu)$ равна нулю. Соответствующая теоретическая форма линии представлена на фиг. 30 для $\Delta\nu'_{\parallel} > 0$ (пунктирная кривая). Реальная кривая, которая, конечно, нигде не обращается в бесконечность, ибо существуют другие причины уширения, определяется выражением $G(\nu) = \int f(\nu')g(\nu - \nu')d\nu'$, где $f(\nu)$ описывает форму резонансной кривой в отсутствие анизотропного сдвига (сплошная кривая на фиг. 30). Асимметричная форма и линейное увеличение ширины линии с полем характеризуют анизотропное магнитное уширение.

Анализ данных по ядерному резонансу в белом олове [44], которое имеет тетрагональную структуру, приводит к значениям $K = 75{,}7 \cdot 10^{-4}$, $K' = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$. Аналогично из данных по ядерному резонансу в таллии [45] вытекает, что в окиси $K = 55 \cdot 10^{-4}$, $K' = 12 \cdot 10^{-4}$, а в металле $K = 156 \cdot 10^{-4}$, $K' = 16{,}6 \cdot 10^{-4}$.

Расчёт формы линии для случая симметрии ниже тетрагональной ($K'_X \neq K'_Y$) можно найти в работе [44].

2. Косвенные взаимодействия в металлах. Как и в диамагнитных молекулах, косвенные взаимодействия между ядерными спинами осуществляются через примесь возбуждённых электронных состояний к основному состоянию. Однако практические вычисления своеобразны, и мы остановимся на них более подробно [46]. Используемый метод по существу представляет собой метод молекулярных орбит, изложенный выше. Молекулярные орбиты описываются при помощи блоховских волновых

функций $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, которые простираются одинаковым образом на все атомы образца и нормированы в его объёме. Основное электронное состояние в этом приближении описывается слетеровским детерминантом, построенным из упомянутых одноэлектронных орбит. Каждая из них заполнена двумя электронами вплоть до энергии Ферми E_F.

Возбуждённое электронное состояние образуется при переходе электрона из энергетического состояния $E_{\mathbf{k}} < E_F$ в состояние $E_{\mathbf{k}'} > E_F$. Такое простое описание позволяет обойтись без близкого приближения. Вкладом электронов внутренних оболочек можно пренебречь, так как их возбуждение требует слишком большой энергии. Нет необходимости также рассматривать возбуждённые состояния, которые возникают при переходе более чем одного электрона. Это следует из того, что такие состояния не связываются с основным состоянием одноэлектронными операторами O_1, S_1, S_2, которые описывают взаимодействие ядерных спинов с электронами. Контактный член S_2 вносит наибольший вклад в косвенное взаимодействие, и поэтому в первую очередь должны быть рассмотрены члены, квадратичные по S_2. Затем следует рассмотреть смешанные члены, содержащие как S_2, так и S_1 и O_1. С помощью уже неоднократно приводившихся рассуждений легко показать, что смешанные члены (S, O) равны нулю, если орбитальный момент замораживается.

Вклад S_2 в косвенное взаимодействие между двумя ядерными спинами $\mathbf{I}_N$ и $\mathbf{I}_{N'}$, положение которых определяется векторами $\mathbf{R}_N$ и $\mathbf{R}_{N'}$, можно записать в виде

$$\left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3}\right)^2 \gamma_N\gamma_{N'} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{\langle\mathbf{k}|\delta(\mathbf{r}_N)(\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}_N)|\mathbf{k}'\rangle\langle\mathbf{k}'|\delta(\mathbf{r}_{N'})(\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}_{N'})|\mathbf{k}\rangle}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}} + \text{Компл. сопр.}, \tag{VI.82}$$

где $|\mathbf{k}\rangle$ — волновая функция $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\chi$, χ — спиновая функция, а $\mathbf{r}_N = \mathbf{r} - \mathbf{R}_N$, $\mathbf{r}_{N'} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{N'}$. Суммирование производится по индексу $\mathbf{k}$ для заполненных орбит и по индексу $\mathbf{k}'$ для незаполненных. Введём

$$C_{\mathbf{k}} = {\sum_{\mathbf{k}'}}' \frac{|\mathbf{k}'\rangle\langle\mathbf{k}'|}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}} \tag{VI.82a}$$

— оператор, который будет чисто орбитальным, если пренебречь спиновыми силами. Тогда сумму (VI.82) можно переписать в виде

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle\mathbf{k}|\delta(\mathbf{r}_N)(\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}_N)C_{\mathbf{k}}(\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}_{N'})\delta(\mathbf{r}_{N'})|\mathbf{k}\rangle. \tag{VI.83}$$

Если $C_{\mathbf{k}}$ — чисто орбитальный оператор, то суммирование по спиновым состояниям можно производить отдельно. В результате получим:

$$\underset{\substack{\text{По спинам}\\ \text{электронов}}}{\mathrm{Sp}} \left\{(\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}_N)(\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}_{N'})\right\} = \frac{1}{2}(\mathbf{I}_N\cdot\mathbf{I}_{N'}).$$

Отсюда следует, что взаимодействие (VI.82) между $\mathbf{I}_N$ и $\mathbf{I}_{N'}$ чисто скалярное. Для дальнейших вычислений сделаем следующее приближение: энергия $E_{\mathbf{k}}$ определяется выражением $E_k = \hbar^2k^2/2m^*$ (m^* — эффективная масса), а число орбитальных состояний $Z(\mathbf{k})d^3k$ в пространстве волновых векторов равно $V\,d^3k/(2\pi)^3$, как и для свободных электронов. Возбуждённые состояния $E_{k'}$ предполагаются простирающимися от $E_F = E_{k_0} = \hbar^2k_0^2/2m^*$ до бесконечности. Наконец, заметим, что основной

вклад в (VI.82) дают такие значения $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, для которых $|k^2 - k'^2|$ очень мало, а $|\mathbf{k}| \approx |\mathbf{k}'| \approx |\mathbf{k}_0|$. Медленно изменяющуюся функцию

$$|\Delta_{kk'}|^2 = \langle U_\mathbf{k}|\delta(\mathbf{r}_N)|U_{\mathbf{k}'}\rangle\langle U_{\mathbf{k}'}|\delta(\mathbf{r}_{N'})|U_\mathbf{k}\rangle = |U_\mathbf{k}(0)|^2|U_{\mathbf{k}'}(0)|^2 \qquad \text{(VI.84)}$$

заменим её средним значением на поверхности Ферми

$$|\Delta_{kk'}|^2 \approx \frac{\xi^2\Omega^2}{V^2}|\psi_A(0)|^4,$$

где Ω — атомный объём, $\psi_A(\mathbf{r})$ — волновая функция свободного атома, а ξ, как и выше, обозначает P_F/P_A. Вводя постоянную сверхтонкого взаимодействия для свободного атома

$$a_N = \frac{16\pi}{3}\,\mu_B\hbar\gamma_N|\psi_A(0)|^2,$$

найдём для коэффициента, входящего в выражения для скалярного взаимодействия $\hbar J_{NN'}$

$$\hbar J_{NN'} = \frac{1}{2}\,a_N a_{N'}\,\frac{\xi^2\Omega^2}{(2\pi)^6}\int\limits_0^{k_0} d^3k \int\limits_{k_0}^{\infty} d^3k'\,\frac{\exp\{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_{NN'}\}}{(\hbar^2/2m^*)(k^2-k'^2)} + \text{Компл. сопр.} \qquad \text{(VI.85)}$$

После простых алгебраических преобразований получим

$$\hbar J_{NN'} = \frac{m^* a_N a_{N'}\xi^2\Omega^2}{4(2\pi)^3\hbar^2 R_{NN'}^4}\bigl[2k_0R_{NN'}\cos(2k_0R_{NN'}) - \sin(2k_0R_{NN'})\bigr]. \qquad \text{(VI.86)}$$

С целью оценки порядка величины (VI.86) заметим, что для ближайших соседей $R_{NN'}^3$ порядка Ω. Учитывая, что $\xi \sim 1$, найдём

$$\hbar J_{NN'} \sim \frac{a_N a_{N'}}{4E_F}\left(\frac{k_0R_{NN'}}{2\pi}\right)^3.$$

С точностью до безразмерного множителя эта величина имеет тот же порядок, что и найденная ранее для молекул, с той лишь разницей, что энергия возбуждения ΔE заменяется фермиевской энергией E_F. Безразмерный множитель $(k_0R_{NN'}/2\pi)^3 = (R_{NN'}/\lambda_0)^3$, где λ_0 — длина волны электрона с фермиевской энергией, для большинства металлов имеет величину порядка единицы, что указывает на возможность локализации электронного волнового пакета с энергией не большей фермиевской в окрестности данного атома. Другое отличие от косвенного взаимодействия в молекулах состоит в том, что оно характеризуется большим радиусом действия и переменным знаком (VI.86).

Вычисление смешанного члена, содержащего S_2 и $S_1 = (\mathbf{S}\cdot a'(\mathbf{r})\cdot\mathbf{I})$, где $a'(\mathbf{r})$ — тензор с равным нулю шпуром, значительно более трудное и менее надёжное, чем изотропного взаимодействия, рассмотренного выше [45]; поэтому мы ограничимся только его кратким обсуждением. Смешанный член пропорционален $\mathscr{A}_{NN'} + \mathscr{A}_{N'N}$+Компл. сопр., где

$$\mathscr{A}_{NN'} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}{}' \frac{\langle\mathbf{k}|\delta(\mathbf{r}_N)(\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}_N)|\mathbf{k}'\rangle\langle\mathbf{k}'|(\mathbf{S}\cdot a'(\mathbf{r}_{N'})\cdot\mathbf{I}_{N'})|\mathbf{k}\rangle}{E_\mathbf{k}-E_{\mathbf{k}'}}.$$

Производя суммирование по электронным спинам, как и раньше, получаем выражение для тензорного взаимодействия $\hbar(\mathbf{I}_N\cdot\mathscr{I}'_{NN'}\cdot\mathbf{I}'_N)$, в котором тензор $\mathscr{I}'_{NN'}$ имеет равный нулю шпур и пропорционален $\mathscr{S}_{NN'} + \mathscr{S}_{N'N}$+Компл. сопр., где

$$\mathscr{S}_{NN'} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}{}' \frac{\langle\varphi_\mathbf{k}|\delta(\mathbf{r}_N)|\varphi_{\mathbf{k}'}\rangle\langle\varphi_{\mathbf{k}'}|a'(\mathbf{r}_{N'})|\varphi_\mathbf{k}\rangle}{E_\mathbf{k}-E_{\mathbf{k}'}}.$$

На основании общей теории групп нельзя показать, как иногда считают, что $\mathscr{I}'_{NN'}$ обязательно имеет вид псевдодипольного взаимодействия

$$\hbar(\mathbf{I}_N \cdot \mathscr{I}'_{NN'} \cdot \mathbf{I}'_{N'}) = B_{NN'} \left[\frac{3(\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{R}_{NN'})(\mathbf{I}_{N'} \cdot \mathbf{R}_{NN'})}{R^2_{NN'}} - (\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}) \right], \tag{VI.87}$$

хотя его можно свести к такой форме в специальных случаях, как, например, в так называемом сферическом приближении [45]. Это приближение предполагает, что функция $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ инвариантна относительно вращения вокруг оси, параллельной вектору $\mathbf{k}$, и что энергия $E_{\mathbf{k}}$ не зависит от направления вектора $\mathbf{k}$. Можно ожидать, что отношение $\mathscr{I}'_{NN'}/\mathscr{I}_{NN'}$ имеет величину порядка

$$\frac{\langle U_{k_0}|S_1|U_{k_0}\rangle}{\langle U_{k_0}|S_2|U_{k_0}\rangle},$$

которая обычно значительно меньше единицы. Тогда членом, квадратичным по S_1, можно пренебречь.

Наконец, отметим, что метод, применённый для вычисления косвенных взаимодействий в металлах, может быть распространён и на изоляторы. Для изоляторов используется модель заполненной валентной полосы шириной $\hbar^2 k_0^2/2m^*$, отделённой от незаполненной полосы проводимости промежутком $\hbar^2 K^2/2m^*$. Для скалярного взаимодействия можно произвести вычисление, аналогичное проведённому выше для металлов. Если принять для простоты, что $K^2 \gg k_0^2$, то, как показано в [45],

$$\hbar J_{NN'} = \frac{m^* a_N a_{N'} \xi^2 \Omega^2}{4\pi^3 \hbar^2 R^4_{NN'}} \left[k_0 R_{NN'} \cos(k_0 R_{NN'}) - \sin(k_0 R_{NN'})\right] e^{-KR_{NN'}}. \tag{VI.88}$$

Главное различие между взаимодействием (VI.88) для изоляторов и взаимодействием (VI.86) для металлов состоит в том, что первое является более короткодействующим благодаря экспоненциальному множителю $\exp(-KR_{NN'})$. С физической точки зрения это вполне естественно, ибо в изоляторе электроны практически локализованы в пределах данного атома и поэтому вероятность взаимодействия двух ядерных спинов, относящихся к удалённым атомам, мала.

Сравнение некоторых полученных здесь результатов с экспериментальными данными будет проведено в гл. X.

§ 7. ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС В АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ И ФЕРРОМАГНИТНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Ядерный магнитный резонанс наблюдался в веществах, в которых электронные спины находятся в антиферромагнитном или ферромагнитном состоянии. Подробное обсуждение этого явления привело бы к необходимости рассмотрения электронного ферромагнетизма и антиферромагнетизма, что выходит за рамки настоящей книги. Поэтому ниже дано сильно упрощённое описание явления и приведены результаты экспериментов.

В рассматриваемой здесь простой модели антиферромагнетик представляется в виде двух спиновых подрешёток R_1 и R_2, причём электронные спины внутри каждой подрешётки выстроены параллельно друг другу и антипараллельны электронам другой подрешётки. Эта модель, приблизительно верная в слабых магнитных полях и удовлетворительная при температурах ниже переходной точки антиферромагнетика (температура Нееля), вполне достаточна для качественного объяснения опытов по

ядерному резонансу. Направление спинов подрешёток определяется выделенным направлением в кристалле (ось кристалла). При этих условиях ядерный спин в кристалле «чувствует» наряду с внешним полем сильное поле электронов H_e, существующее внутри образца.

Первое отличие от случая парамагнетика состоит в том, что в антиферромагнетике электронные спины не так быстро переориентируются. Поэтому сдвиг ядерной ларморовской частоты определяется мгновенным значением постоянного во времени поля H_e, а не его средним по времени значением $\langle H_e \rangle$, которое значительно меньше, чем H_e в парамагнетике.

Второе отличие состоит в том, что два ядерных спина, занимающие эквивалентные положения в кристалле, в антиферромагнитном состоянии не обязательно обладают одинаковыми магнитными свойствами, так как благодаря существованию двух спиновых подрешёток трансляционная симметрия системы будет ниже, чем симметрия кристалла, находящегося в парамагнитном состоянии.

В то время как первое из перечисленных отличий относится как к антиферромагнитным, так и к ферромагнитным состояниям, второе характеризует только антиферромагнитную систему. Какой-либо ядерный спин, вообще говоря, будет находиться заметно ближе к электронным спинам одной подрешётки, скажем R_1, чем к спинам другой подрешётки R_2, поэтому сдвиг частоты ядерного резонанса будет по существу пропорционален электронной намагниченности M_1 подрешётки R_1. В противоположность этому при обычных измерениях электронной восприимчивости можно получить только алгебраическую сумму $M_1 + M_2$ намагниченностей двух подрешёток, значительно меньшую, чем M_1 или M_2.

Ядерный резонанс в антиферромагнитном состоянии впервые наблюдался на протонах воды в $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ при температуре жидкого гелия [34]. В слабом магнитном поле H_0 электронные спины каждой подрешётки ориентируются приблизительно вдоль a-оси кристалла независимо от направления H_0. Составляющая H'_e локального поля электронов вдоль внешнего поля в месте расположения данного протона P (это единственная составляющая, которую следует учитывать, если $H_0 \gg H'_e$; локальное поле обусловлено магнитным ионом Cu) будет равна

$$H'_e = \pm\mu_e(3\cos\theta\cos\alpha - \cos\psi)r^{-3}, \tag{VI.89}$$

где θ и ψ — соответственно углы между направлением внешнего поля, вектором Cu $-$ P и кристаллической a-осью, вдоль которой выстраиваются электронные спины, а α — угол между вектором Cu $-$ P и a-осью. Зависимость, определяемая формулой (VI.89), существенно отличается от угловой зависимости поля электронов в парамагнетике

$$(H'_e)_{\text{парамагн}} \sim \bigl(1 - 3\cos^2\theta\bigr)r^{-3}.$$

Как уже было отмечено, два протона, занимающие эквивалентные положения в элементарной ячейке и находящиеся в одинаковом локальном поле электронов в парамагнитном состоянии, могут оказаться в противоположно направленных локальных полях в антиферромагнитном состоянии. В последнем случае знаки частотных сдвигов будут противоположны, и по сравнению с парамагнитным состоянием должно наблюдаться двойное число резонансных линий, расположенных симметрично по отношению к ларморовской частоте свободного протона.

Когда магнитное поле вращается относительно кристалла в ab-плоскости, изменение сдвига ларморовской частоты H'_e/γ_P в зависимости от угла поворота поля должно в соответствии с (VI.89) иметь период 360, а не 180°, как в парамагнитном состоянии.

Эти две чрезвычайно своеобразные особенности протонного резонанса позволили установить, что $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ при 4,3° К становится антиферромагнетиком. Дальнейшее исследование указанного кристалла методом ядерного резонанса позволило получить значительную информацию о зависимости его антиферромагнитных свойств от температуры, величины и ориентации внешнего поля и т. д. [47].

Другим примером ядерного резонанса в антиферромагнитном веществе может служить резонанс F^{19} в MnF_2, который становится антиферромагнитным ниже 68° К [48]. Было обнаружено, что сигнал ядерного резонанса, наблюдавшийся в парамагнетике MnF_2 выше температуры Нееля (68° К), исчезал при этой температуре без уширения или смещения положения резонансной линии. Исчезновение было объяснено быстрым увеличением при температуре перехода ожидаемой величины $\langle \mathbf{S} \rangle$ электронного спина, а следовательно, и локального поля электронов в месте расположения ядра фтора. Это приводило к смещению частоты ядерного резонанса за пределы частотного диапазона ядерного спектрометра. Как уже отмечалось в разделе Б, § 6, в MnF_2 взаимодействие между электронными спинами и спином F^{19} сильное благодаря конечной плотности неспаренных электронов в месте расположения ядра фтора. В противоположность $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ локальное поле в MnF_2 в антиферромагнитном состоянии значительно больше, а не меньше, чем внешнее поле. Каждый ядерный спин F^{19} связан с электронными спинами двух ионов Mn^{2+} тензорным взаимодействием $(\mathbf{I} \cdot A^{\mathrm{I}} \cdot \mathbf{S})$, а с электронным спином другого иона Mn^{2+} — взаимодействием $(\mathbf{I} \cdot A^{\mathrm{II}} \cdot \mathbf{S})$. Компоненты тензоров A^{I} и A^{II} можно определить, анализируя сдвиги частоты ядерного резонанса в парамагнитном состоянии, что позволяет приблизительно предсказать частоту ядерного перехода в антиферромагнитном состоянии.

Для внешнего поля H_0, параллельного направлению [001] кристалла, выбранному за ось z, парамагнитный сдвиг ядерной частоты равен

$$\delta\omega = \left(2A_z^{\mathrm{I}} + A_z^{\mathrm{II}}\right)\langle S_z \rangle, \tag{VI.90}$$

где

$$\langle S_z \rangle = \frac{\gamma_e \hbar S(S+1)}{3kT} H_0.$$

Отсюда можно определить A_z^{I} и A_z^{II}.

В антиферромагнитном состоянии $\langle S_z \rangle$ становится приблизительно равным $\pm 5/2$ в зависимости от того, к какой подрешётке относится ион Mn^{2+}. Для каждого ядра фтора два иона Mn^{2+}, с которыми он связан взаимодействием A^{I}, относятся к той же подрешётке, а ион Mn^{2+}, с которым он связан взаимодействием A^{II}, относится к другой подрешётке.

Преимущественным направлением для электронных спинов в антиферромагнитном состоянии является ось [001], и частота ядерного резонанса во внешнем поле, приложенном параллельно [001], равна

$$\omega_\pm \approx \pm \left[\frac{5}{2}\left(2A_z^{\mathrm{I}} - A_z^{\mathrm{II}}\right) \pm \gamma_n H_0\right]. \tag{VI.91}$$

Согласно (VI.91), в антиферромагнитном состоянии должны наблюдаться две резонансные линии с частотами $|\omega_\pm|$. Не зависящая от поля часть (VI.91) в соответствии со значениями A_z^{I} и A_z^{II}, определёнными из (VI.90), имеет порядок $2\pi \cdot 177$ *МГц*. Экспериментальное значение при наинизшей температуре 1,3° К имеет порядок $2\pi \cdot 160$ *МГц*. Если учитывать грубость модели, применённой для описания антиферромагнитного состояния, это совпадение превосходно.

Ядерный резонанс наблюдался также в антиферромагнетике CoF_2 на ядрах Co^{59} [49]. Этот случай отличается от экспериментов, проведённых с $CuCl_2$ и MnF_2, тем, что ядерный резонанс наблюдался *на* ядре самого магнитного иона. Спин Co^{59} равен $7/2$ и поле, которое на него действует, представляет собой сумму сильного внутреннего поля электронов и внешнего H_0. Как и для случая F^{19} в MnF_2, здесь можно было бы ожидать появления двух резонансных линий. Однако в CoF_2 существует квадрупольное взаимодействие между спинами Co^{59} и электронными оболочками иона, поэтому каждая из этих двух линий расщепляется на $2I = 7$ компонент. Существует значительное количественное расхождение между наблюдаемыми положениями 14 линий и предсказанными на основании упрощённой модели антиферромагнетика, что не вызывает удивления ввиду грубости последней.

Ядерный резонанс также наблюдался и в ферромагнитном состоянии [50–52]. Очень сильный резонанс на Co^{59} (спин $I = 7/2$) в металлическом кобальте с гранецентрированной кубической решёткой наблюдается на частоте 213 *МГц* в отсутствие внешнего поля [50] при 300° K. Поле электронов в месте расположения ядра кобальта, соответствующее такой частоте, равно 213 400 *эрстед*, что находится в хорошем согласии с измерениями теплоёмкости образца гексагонального кобальта между 0,3 и 1° K.

Резонанс на ядрах Fe^{57} (спин $I = 1/2$) наблюдался в металлическом железе, обогащённом этим изотопом (78% Fe^{57}) [51], и в природном железе (2,25% Fe^{57}) [52]. Поиски резонанса Fe^{57} были значительно облегчены тем обстоятельством, что резонансная частота была приблизительно известна из исследования, не сопровождающегося отдачей испускания и поглощения γ-лучей соответствующих переходу между основным и первым возбуждённым состояниями Fe^{57} (эффект Мессбауэра) [53].

При 295° K резонансная частота в железе равна 45,49 *МГц*, что соответствует локальному полю 330 000 *эрстед*.

Замечательная особенность резонанса, наблюдавшегося в кобальте и железе, состоит в большой величине сигнала. Учитывая значительную ширину линии (~400 *кГц* в кобальте, ~50 *кГц* в железе) и относительную малость амплитуды приложенного радиочастотного поля (много меньшую 1 *эрстед*), такую величину сигнала можно объяснить только исходя из предположения, что на ядерный спин фактически действует радиочастотное поле, величина которого на несколько порядков больше, чем внешнее поле.

Обсуждение этого замечательного явления, так же как и других особенностей резонанса, например природы ширины линии, зависимости частоты, ширины линии и времени релаксации от температуры, а также от величины внешнего поля, требует глубокого понимания природы электронного ферромагнетизма, что выходит за рамки настоящей книги.

Несомненно, что ядерный резонанс может стать мощным орудием при изучении электронного ферромагнетизма и антиферромагнетизма.

ГЛАВА VII

ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ — КВАДРУПОЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ

В гл. IV изложена теория формы одиночной зеемановской резонансной линии в твёрдом теле, ширина которой определяется диполь-дипольными взаимодействиями между спинами. В настоящей главе будет рассмотрен спектр, структура которого обусловлена очень сильными диполь-дипольными или квадрупольными взаимодействиями. При определённых условиях, например в несовершенных кубических кристаллах или в случае так называемого «чисто квадрупольного» резонанса для спинов, меньших чем $I = 2$, эта структура может исчезать и будет наблюдаться отдельная линия.

В настоящей главе предполагается, что атомными и молекулярными движениями, вызванными тепловыми возбуждениями, можно пренебрегать. Влияние таких движений на форму спектра будет обсуждаться позднее.

A. ТОНКАЯ СТРУКТУРА, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Иногда ядерные спины в твёрдых телах образуют небольшие группы, внутри которых расстояния между спинами заведомо меньше, чем расстояния между соседними группами спинов. Так как диполь-дипольное взаимодействие быстро уменьшается с расстоянием, то в первом приближении можно рассматривать такую группу как изолированную систему и вычислять её энергетические уровни во внешнем поле H_0. Резонансная линия такой системы имеет тонкую структуру, которая значительно усложняется, когда число спинов, составляющих группы, увеличивается. Этот спектр, состоящий из дискретных линий, уширяется вследствие влияния спинов, относящихся к соседним группам, но тем не менее тонкая структура может сохраняться и её изучение даёт более полную информацию, чем простое рассмотрение второго момента резонансной линии. Чтобы проиллюстрировать способ, с помощью которого получается упомянутая информация, рассмотрим несколько примеров.

§ 1. ЖЁСТКАЯ РЕШЁТКА

а. Случай двух одинаковых спинов (два протона) $\mathbf{I}^1$ и $\mathbf{I}^2$

Гамильтониан такой пары спинов записывается в виде

$$\mathscr{H} = -\gamma\hbar H_0\big(I_z^1 + I_z^2\big) + \frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}\Big[\big(\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{I}^2\big) - 3\big(\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{n}\big)\big(\mathbf{I}^2\cdot\mathbf{n}\big)\Big], \qquad \text{(VII.1)}$$

где $r = |\mathbf{r}_{12}|$ и $\mathbf{n} = \mathbf{r}_{12}/r$.

Рассмотрим явление, наблюдаемое в сильных полях, когда первый, или зеемановский, член выражения (VII.1) играет более важную роль, чем член, соответствующий диполь-дипольному взаимодействию. Тогда последний член можно рассматривать как возмущение и сохранить только часть $A+B$, которая определена формулами (IV.18).

Тем самым (VII.1) заменяется приближённым гамильтонианом

$$\widetilde{\mathscr{H}} = -\gamma\hbar H_0\big(I_z^1 + I_z^2\big) + \frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}\left(\frac{3}{2}\big(1 - 3\cos^2\theta\big)I_z^1 I_z^2 - \frac{1}{2}\big(1 - 3\cos^2\theta\big)\big(\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{I}^2\big)\right). \quad \text{(VII.2)}$$

Зеемановскому гамильтониану $-\gamma\hbar H_0(I_z^1 + I_z^2)$ отвечают четыре состояния $|++\rangle$, $|+-\rangle$, $|-+\rangle$, $|--\rangle$, где значение символов $|..\rangle$ очевидно. Вместо них более удобно рассматривать линейные комбинации: три триплетных состояния

$$|1\rangle = |++\rangle, \qquad |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big[|+-\rangle + |-+\rangle\big], \qquad |-1\rangle = |--\rangle,$$

которые имеют зеемановские энергии $-\gamma\hbar H_0$, 0, $+\gamma\hbar H_0$, и синглетное состояние $(1/\sqrt{2})[|+-\rangle - |-+\rangle]$ с равной нулю зеемановской энергией. Легко показать, что последним состоянием, которое не связано с триплетными состояниями ни через поле, ни диполь-дипольным взаимодействием, можно полностью пренебречь. В этом случае три триплетных состояния имеют энергии

$$\begin{aligned} E_{-1} &= \big\langle -1\big|\widetilde{\mathscr{H}}\big|-1\big\rangle = \gamma\hbar H_0 + \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}\big(1 - 3\cos^2\theta\big), \\ E_0 &= \big\langle 0\big|\widetilde{\mathscr{H}}\big|0\big\rangle = -\frac{\gamma^2\hbar^2}{2r^3}\big(1 - 3\cos^2\theta\big), \\ E_1 &= \big\langle 1\big|\widetilde{\mathscr{H}}\big|1\big\rangle = -\gamma\hbar H_0 + \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}\big(1 - 3\cos^2\theta\big). \end{aligned} \quad \text{(VII.3)}$$

Поэтому существуют две резонансные частоты ω' и ω'', определяемые выражениями

$$\begin{aligned} \hbar\omega' &= E_{-1} - E_0 = \gamma\hbar H_0 + \frac{3}{4}\frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}\big(1 - 3\cos^2\theta\big), \\ \hbar\omega'' &= E_0 - E_1 = \gamma\hbar H_0 - \frac{3}{4}\frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}\big(1 - 3\cos^2\theta\big). \end{aligned} \quad \text{(VII.4)}$$

Если работать на фиксированной частоте ω и изменять внешнее поле H_0, то резонансы наблюдаются при следующих значениях поля:

$$H_0 = H^* \pm \alpha\big(3\cos^2\theta - 1\big), \quad \text{(VII.5)}$$

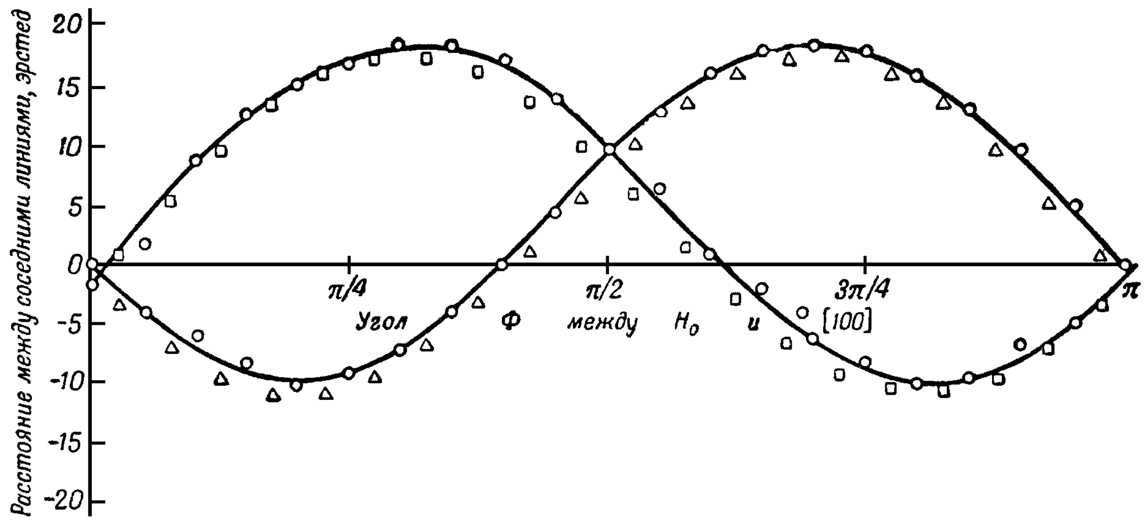
где

$$H^* = \frac{\omega}{\gamma} = \frac{2\pi\nu}{\gamma}, \qquad \alpha = \frac{3}{4}\frac{\gamma\hbar}{r^3}.$$

Если исследуемый образец представляет собой монокристалл, то угол, который магнитное поле образует с вектором $\mathbf{r}_{12}$, имеет вполне определённое значение, поэтому предыдущие результаты можно использовать для непосредственного определения длины и ориентации вектора, соединяющего два протона. Это было сделано для случая протонов гипса [1]. Кристаллическая структура гипса определялась с помощью рентгеновского анализа, но определить таким способом расположение протонов невозможно.

В описанном эксперименте монокристалл был вырезан в форме цилиндра, ось которого перпендикулярна плоскости (001); цилиндр мог поворачиваться вокруг этой оси. Магнитное поле H_0, перпендикулярное указанной оси, могло тем самым принимать любые ориентации в плоскости (001). Угол θ, который линия PP образует с H_0, определяется выражением

$$\cos\theta = \cos\delta\cos(\Phi - \Phi_0), \quad \text{(VII.6)}$$



Фиг. 31. Величина расщепления линии протонного резонанса в монокристалле $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ при $H^* = 6823$ *эрстед* в зависимости от угла Φ между H_0 и [100]. Вследствие существования двух направлений для линий, соединяющих протоны в монокристалле гипса, имеются две аналогичные кривые, отличающиеся по фазе: $\Phi = 0$, H_0 направлено по оси [100]; $\Phi = \pi/2$, H_0 направлено по оси [010]; $\circ$ — экспериментальные точки; $\square$ — формула (VII.6) при $2\alpha = 10{,}8$ *эрстед*; $\triangle$ — формула (VII.6a) при $2\alpha = 10{,}8$ *эрстед*.

где Φ_0 и δ — углы PP с осью [100] и плоскостью (001). Расстояние между двумя резонансными линиями ΔH, определяемое равенством (VII.5) как функция угла θ,

$$\Delta H = 2\alpha\left(3\cos^2\theta - 1\right) = \frac{3\gamma\hbar}{2r^3}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \qquad \text{(VII.7)}$$

позволяет найти r, δ и Φ_0 (VII.6) и (VII.7). Для гипса существует два возможных направления вектора PP в единичной ячейке. Они симметричны относительно плоскости (010). Формула, эквивалентная (VII.6), для второй пары имеет вид

$$\cos\theta = \cos\delta\cos(\Phi + \Phi_0) \qquad \text{(VII.6a)}$$

На фиг. 31 приведена зависимость ΔH от Φ для двух пар наблюдаемых линий. Теоретические точки получались подстановкой $2\alpha = 10{,}8$ *эрстед*, т. е. $r = 1{,}58$ Å, в (VII.7) и (VII.6a) или (VII.6).

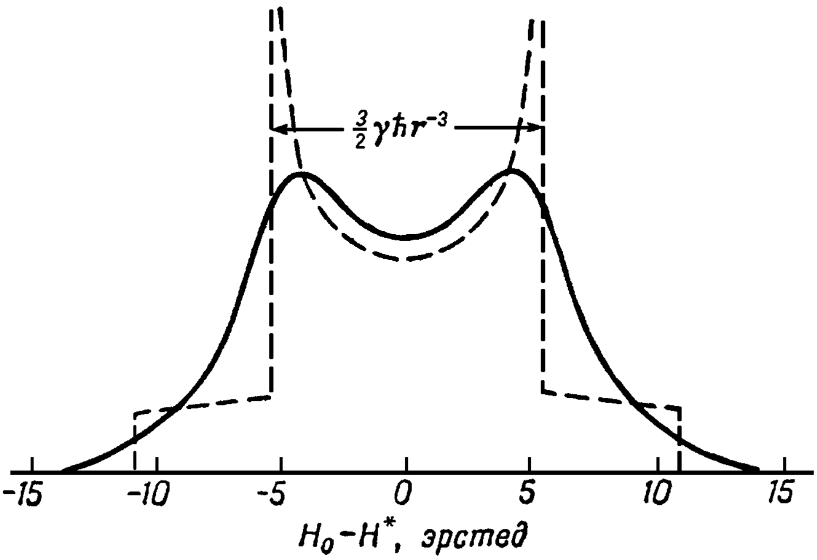
Поликристаллический образец (порошкообразный). От каждого кристаллика в порошке возникают две линии, расстояние между которыми $h = H_0 - H^*$ относительно центрального значения определяется выражением

$$h = \varepsilon\alpha\left(3u^2 - 1\right), \quad \text{где} \quad \varepsilon = \pm 1, \quad u = \cos\theta. \qquad \text{(VII.8)}$$

(Фактически от каждого кристаллика возникают два дублета, соответствующие двум положениям молекул воды в единичной ячейке, однако ясно, что эти молекулы дают одинаковый спектр в порошке, и достаточно рассмотреть только один из них.)

Поскольку кристаллики ориентируются случайно, различные значения $u = \cos\theta$ равновероятны, и наложение линий, обусловленных индивидуальными кристалликами, приводит к сплошному спектру с плотностью, определяемой $f(h) \sim |du/dh|$, или, согласно (VII.8),

$$f(h) \sim \frac{1}{|u|} \sim \left(\frac{\varepsilon h}{\alpha} + 1\right)^{-1/2}.$$



Фиг. 32. Теоретическая форма протонного спектра в порошкообразном $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Пунктирная кривая определяется из (VII.9). Сплошная кривая — $F(H)$, вычисленная из (VII.10) и (VII.11) для $\beta = 1{,}54$ *эрстед*.

Переход $|-1\rangle \to |0\rangle$, которому соответствует $\varepsilon = +1$, даёт вклад в $f(h)$ в интервале $-\alpha < h < 2\alpha$: $f_+(h) = (h/\alpha + 1)^{-1/2}$. Аналогичным образом переходу $|0\rangle \to |+1\rangle$ соответствует спектр

$$f_-(h) = \left(-\frac{h}{\alpha} + 1\right)^{-1/2}$$

в интервале $-2\alpha < h < \alpha$.

Общий спектр, определённый с помощью выражений

$$\begin{aligned} f(h) &= \left(-\frac{h}{\alpha} + 1\right)^{-1/2} && (-2\alpha < h < -\alpha), \\ f(h) &= \left(-\frac{h}{\alpha} + 1\right)^{-1/2} + \left(\frac{h}{\alpha} + 1\right)^{-1/2} && (-\alpha < h < \alpha), \\ f(h) &= \left(\frac{h}{\alpha} + 1\right)^{-1/2} && (\alpha < h < 2\alpha), \end{aligned} \tag{VII.9}$$

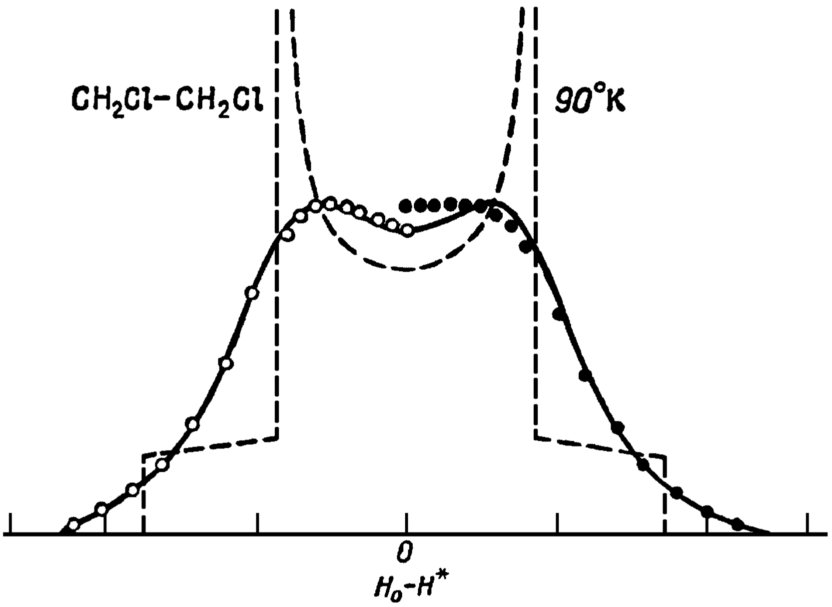
изображён на фиг. 32 пунктирной линией; α положено равным 5,4 *эрстед*, что соответствует случаю гипса. Такую форму имел бы общий спектр, если бы элементарный спектр каждого кристаллика состоял из двух дискретных линий. В действительности каждая из этих линий уширяется из-за взаимодействия протонов с соседними молекулами воды. В этом случае результирующий спектр будет определяться выражением

$$F(H) = \int_{-\infty}^{\infty} f(H_0 - H^*) S(H - H_0)\, dH_0, \tag{VII.10}$$

где $S(H - H_0)$ представляет форму индивидуальной линии кристаллика.

В качестве функции $S(H - H_0)$ можно взять функцию Гаусса

$$S(H - H_0) = \frac{1}{\beta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(H - H_0)^2}{2\beta^2}\right), \tag{VII.11}$$



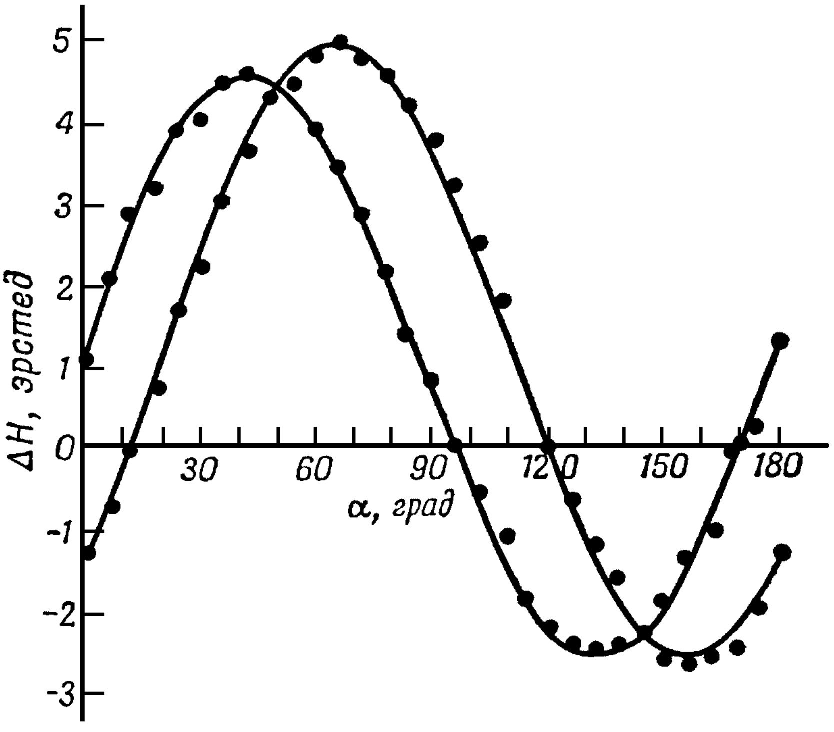
Фиг. 33. Теоретическая форма протонного спектра в двухспиновой системе с $I = 1/2$ (CH_2Cl-CH_2Cl). ○ — теоретические значения, вычисленные для расстояния между протонами 1,7 Å; • — то же, но для 1,72 Å.

которая, как мы видели в гл. IV, служит неплохим приближением при описании дипольного уширения. Сплошная кривая на фиг. 32 соответствует значению $\beta = 1{,}54$ *эрстед*, приводящему к хорошему совпадению с экспериментальными данными.

Для большей точности следует учитывать, что среднеквадратичное отклонение β для каждого кристаллика зависит от ориентации этого кристалла относительно магнитного поля, и, следовательно, является функцией $\beta(\mathbf{H}_0/H_0)$. Достижимая экспериментальная точность делает это добавочное усложнение излишним.

Дихлорэтан. В качестве другого примера групп двух протонов рассмотрим 1,2-дихлорэтан $(CH_2Cl)_2$ [2]. В этом соединении магнитное взаимодействие двух протонов, связанных с отдельным атомом углерода, преобладает над всеми остальными. Форма резонансной кривой, приведённой на фиг. 33, ясно показывает существование дублета, а расщепление $3\gamma\hbar/2r^3 = 8{,}8$ *эрстед* приводит к расстоянию между протонами примерно 1,69 Å. Чтобы уточнить результат, попытаемся представить эту кривую формулой типа (VII.10), в которой f определяется выражением (VII.9), а S — (VII.11). Постоянная β в (VII.11) находится следующим образом: второй момент резонансной линии равен $\Delta H^2 = 4/5\,\alpha^2 + \beta^2$, где $\alpha = 3/4\,\gamma\hbar/r^3$ (множитель $4/5$ представляет среднее значение $(1 - 3\cos^2\theta)^2$). Этот момент ΔH^2, определённый графическим интегрированием экспериментальной кривой, имеет значение 18,2 *эрстед*^{2}. Теоретическая кривая вычисляется с помощью (VII.9)–(VII.11) для $r = 1{,}70$ Å и $r = 1{,}72$ Å в предположении, что β^2 в каждом случае имеет значение $\Delta H^2 - 4/5\,\alpha^2$. На фиг. 33 видно, что точки в левой части кривой (изображённые светлыми кружками), соответствующие $r = 1{,}70$ Å, совпадают с экспериментальной кривой значительно лучше, чем точки справа (чёрные кружки), для которых $r = 1{,}72$ Å. Значение $r = 1{,}70$ Å для протон-протонного расстояния кажется разумным.

В качестве последнего примера рассмотрим трихлоруксусную кислоту, в монокристалле которой был получен спектр, подобный спектру гипса [3]. На фиг. 34 изображена зависимость расстояния в эрстедах между компонентами дублета (существуют два таких дублета, соответствующие двум протонным парам) от угла, на который кристалл поворачивается вокруг некоторой оси. Существование протонных пар сви-

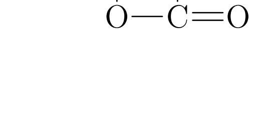


Фиг. 34. Изменение расстояния между компонентами протонных дублетов для трихлоруксусной кислоты в зависимости от ориентации магнитного поля относительно осей кристалла.

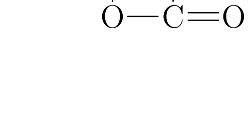
детельствует о том, что трихлоруксусная кислота в твёрдом состоянии является димером. Расстояние r между протонами, полученное из $2\alpha = {}^3/_2\gamma\hbar/r^3 = 2{,}56 \pm 0{,}06$ *эрстед*, оказывается равным $r = 2{,}56 \pm 0{,}02$ Å. Ширина линии в этом случае ~0,3 *эрстед* значительно меньше, чем в гипсе, так как различные пары больше удалены друг от друга.

б. Системы с числом спинов больше двух

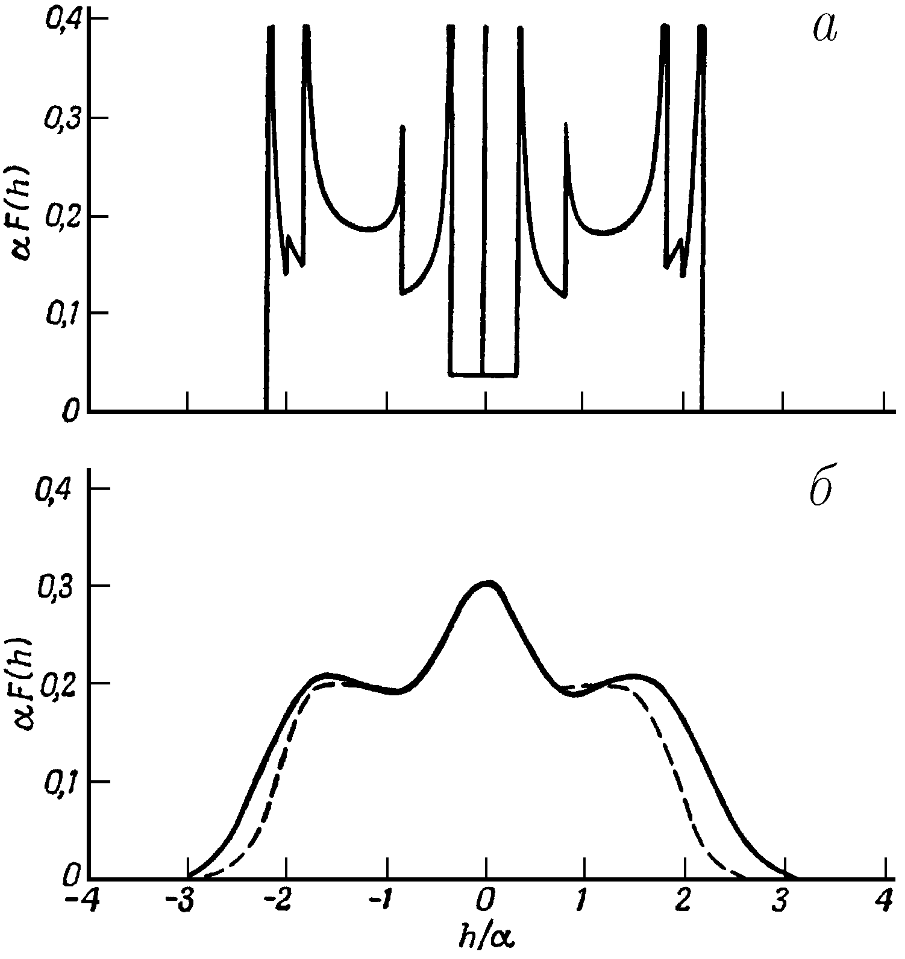
Случай трёх спинов можно рассматривать аналогичным путём, однако эта задача значительно более сложная. Поэтому мы не будем приводить здесь вычисления. На фиг. 35 изображён спектр для измельчённого кристалла, в котором три ядра со спинами $^1/_2$ размещаются в трёх вершинах равностороннего треугольника [4]. На фиг. 35, *а* приведён спектр невзаимодействующих молекул, находящихся в вершинах треугольника. На фиг. 35, *б* сплошной линией изображена теоретическая кривая, построенная по формуле типа (VII.10) с учётом уширения, обусловленного взаимодействием с окружением. Пунктирная кривая — экспериментальная кривая для трихлорэтана $CCl_3 - CH_3$, который представляет собой хороший пример системы трёх спинов, размещённых в вершинах равностороннего треугольника. Наблюдаемая форма линии заметно отличается от линии для двух спинов (см. фиг. 33). Это качественное отличие было использовано при определении структуры дикетона [5]. Полученная химическая и спектроскопическая информация о дикетоне совместима с любой из следующих предполагаемых структурных формул (или с комбинацией двух формул):

а) 

,

б) 

.



Фиг. 35. Форма резонансной линии для случая трёх ядер со спинами 1/2, расположенных в углах равностороннего треугольника. *а* — жёсткий изолированный треугольник; *б* — жёсткий треугольник, взаимодействующий с окружением; пунктирная линия — проинтегрированная экспериментальная кривая, сплошная линия — теоретическая.

Экспериментальная кривая с минимумом в центре однозначно доказывает, что дикетон имеет структуру (а), где протоны спарены, поскольку даже несколько процентов структуры (б) полностью замаскировали бы центральный минимум.

Подобным же способом подробно изучалась система четырёх спинов, особенно в случае галогенидов аммония NH_4X, в которых четыре протона расположены по вершинам правильного тетраэдра. Дальнейшие подробности и ссылки на ранние работы можно найти в [6].

§ 2. ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС В ТВЁРДОМ ВОДОРОДЕ [7]

Ядерный резонанс в твёрдом водороде мы рассмотрим более подробно, так как он представляет интересный пример случаев, когда при описании относительных расположений двух взаимодействующих протонов важную роль играют квантовые эффекты.

а. Введение. Система двух взаимодействующих протонов

При изучении системы двух взаимодействующих ядерных спинов (двух протонов) во внешнем поле H_0 методом магнитного резонанса наблюдаемая картина в большин-

стве случаев зависит от природы окружения этой системы.

1) Жёсткая система. Примером может служить описанный выше случай протонов в кристаллизационной воде гипса. Направление протон-протонной оси фиксировано в пространстве. С другой стороны, на основании принципа неопределённости составляющие момента количества движения, т. е. переменные, сопряжённые с углами, описывающими ориентацию молекулы воды, полностью неопределены. Квантовое состояние молекулы представляет собой суперпозицию большого числа различных состояний $(J,\ J_z)$.

2) Молекулярный водород в пучке. Это прямая противоположность предыдущему случаю. Момент J и его составляющая J_z вдоль магнитного поля H_0 являются хорошими квантовыми числами. При отсутствии столкновений (благодаря низкой плотности вещества в молекулярном пучке каждая молекула ведёт себя как изолированная система) и радиочастотного поля числа J и J_z имеют хорошо определённые значения, которые постоянны во времени. Напротив, существует значительная неопределённость направления оси молекулы, для которой мы можем найти только вероятность ориентации; последняя определяется квадратом абсолютного значения вращательной волновой функции молекулы $|\psi_J^{m_J}(\theta,\ \varphi)|^2$. Значение энергии, соответствующее диполь-дипольному взаимодействию двух протонов, получается, если рассмотреть ожидаемое значение этого взаимодействия в состоянии J, J_z

$$W_{m_J}^J = \left\langle \psi_J^{m_J} \middle| \mathscr{H}_{\text{дипольн}} \middle| \psi_J^{m_J} \right\rangle. \tag{VII.12}$$

Так же как и для случая протонов гипса, резонансная линия будет обладать тонкой структурой, хотя и другой природы. Напомним, что в опытах с пучком малое число частиц в пучке не позволяет детектировать резонанс электромагнитными методами и вместо этого используется «триггерное» детектирование, описанное в гл. I.

3) Молекула водорода в сжатом газе. Каждая молекула испытывает большое число столкновений в секунду (10^{10} при атмосферном давлении). В промежутке между столкновениями числа J и J_z ещё являются хорошими квантовыми числами, но во время столкновения они могут изменяться; более того, изменения J_z, которые не изменяют вращательной энергии молекулы, могут быть более частыми, чем изменения J, которые меняют её.

Для вычисления энергии диполь-дипольного взаимодействия необходимо взять среднее значение (VII.12) по всем значениям m_J и, возможно, по J, ибо переходы вследствие столкновений следуют друг за другом очень часто и наблюдается только это среднее значение. Из условий симметрии легко видеть, что такое усреднение приводит к равной нулю энергии диполь-дипольного взаимодействия. В сильном поле H_0 наблюдается простая бесструктурная резонансная линия. Однако отсюда не следует, что диполь-дипольное взаимодействие пренебрежимо мало. В гл. VIII мы увидим, что оно обусловливает термическую релаксацию протонов в газе.

б. Твёрдый водород

Теперь рассмотрим случай твёрдого водорода. Можно думать, что, поскольку мы имеем дело с твёрдым телом, направление оси PP фиксировано, линия имеет тот же характер, что и в жёсткой решётке гипса, и единственное отличие состоит в различных расстояниях протон – протон ($r = 1{,}58$ Åв воде, 0,75Åв водороде).

Чтобы проверить правильность этого предположения, рассмотрим схематично плавный переход от случая 2), в котором свободная молекула имеет известный момент количества движения, к случаю 1), в котором молекула имеет фиксированную ориентацию в кристалле, вводя межмолекулярное взаимодействие в качестве возмущения.

Свободная молекула имеет общий момент количества движения J, которому соответствует энергия вращения $BJ(J+1)$ (величина B/k, где k — постоянная Больцмана, имеет значение 86° K в водороде). В отсутствие магнитного поля H_0 это состояние имеет $(2J+1)$-кратное вырождение, соответствующее $(2J+1)$ возможным значениям J_z.

Действие возмущения, обусловленного межмолекулярным взаимодействием (его мы будем описывать средним электрическим потенциалом V), проявляется в частичном или полном снятии этого вырождения и в видоизменении формы вращательных волновых функций, которые описывают ориентацию молекулы. Если энергия возмущения V много меньше разности между энергиями различных вращательных состояний свободной молекулы, то в нулевом приближении собственные функции $\psi_J^{m_J}$ будут заменяться $(2J+1)$ линейными комбинациями φ_J^k

$$\varphi_J^k = \sum c_{m_J}^k \psi_J^{m_J}. \tag{VII.13}$$

Если роль возмущения увеличивается, то необходимо добавить к (VII.13) вклады $\psi_{J'}^{m_{J'}}$ от других вращательных состояний. Случай молекулы, жёстко фиксированной в пространстве, является предельным. Метод возмущений непригоден, так как в этом случае вращательная волновая функция молекулы, ориентированной в фиксированном направлении $\Omega_0 = (\theta_0, \varphi_0)$, может быть записана в виде

$$\delta(\Omega - \Omega_0) = \sum_{J, m_J} Y_J^{m_J *}(\Omega_0) Y_J^{m_J}(\Omega)$$

и содержит вклады сравнимого веса от всех вращательных состояний.

Известно несколько фактов, которые доказывают, что межмолекулярные силы в твёрдом водороде чрезвычайно слабы. Один из них состоит в малой величине теплоты плавления; последнее приводит к мысли, что в твёрдом теле молекула может вращаться почти свободно. Другим доводом является существование в *жидком* водороде рамановских частот, хорошо согласующихся с частотами, вычисленными из энергий вращения свободной молекулы.

в. Орто- и параводород

Протоны обладают спином $1/2$ и подчиняются статистике Ферми, поэтому их полная волновая функция — произведение спиновой и вращательной функций — должна быть антисимметричной. Спиновая функция симметрична в триплетном состоянии $I = 1$ и антисимметрична в синглетном состоянии $I = 0$. Для молекулы в триплетном состоянии вращательные функции антисимметричны, т. е. J — нечётно, и симметричны, если спиновое состояние синглетно.

При низких температурах переходы между синглетным и триплетным состояниями происходят очень редко вследствие малости межмолекулярных магнитных сил, которые только одни способны производить такую конверсию. Поэтому при низких температурах молекулы в синглетном и триплетном состояниях можно рассматривать как две различные модификации водорода — параводород и ортоводород соответственно.

Благодаря существованию этих двух различных модификаций оказывается возможным наблюдать магнитный резонанс в твёрдом водороде. Действительно, если бы при температурах от 1 до 2° K, при которых проводятся эксперименты, было достигнуто тепловое равновесие, то все водородные молекулы были бы практически в наинизшем состоянии $J = 0$, $I = 0$ вследствие малости больцмановских множителей

$\exp\{-BJ(J+1)/kT\}$, относящихся к остальным состояниям. Поскольку в состоянии $J = 0$, $I = 0$ молекулы не обладают ни спиновым, ни орбитальным магнитными моментами, резонанс в этом случае не может наблюдаться. Если газообразный водород, находившийся вначале при высокой температуре в тепловом равновесии, быстро охладить до температуры 1 или 2° К, то имели бы место только такие переходы, при которых чётность J не изменялась бы, ортомолекулы оставались бы ортомолекулами, а парамолекулы — парамолекулами. Следовательно, отношение числа молекул в орто- и парасостояниях было бы при низкой температуре таким же, как и при высоких температурах, а именно равным трём в соответствии со статистическими весами триплетного и синглетного состояний.

В твёрдом состоянии все парамолекулы находятся в состоянии $J = 0$, а ортомолекулы, обладающие ядерным магнетизмом, находятся в наинизшем возможном для ортомолекул состоянии, т. е. состоянии $J = 1$. Этот вывод, строго говоря, справедлив, если можно пренебречь межмолекулярными взаимодействиями. Когда они малы по сравнению с энергетической разницей между состоянием $J = 1$ и ближайшим ортосостоянием с $J = 3$, равной 10 B, для описания ортомолекулы в твёрдом теле можно воспользоваться приближением нулевого порядка с помощью линейной комбинации трёх функций ψ_1^1, ψ_1^0, ψ_1^{-1}.

г. Потенциал внутрикристаллического поля

Для определения коэффициентов упомянутых выше линейных комбинаций достаточно знать симметрию окружения данной ортомолекулы. Это окружение состоит из парамолекул, обладающих сферической симметрией и других ортомолекул. При температурах немного ниже 14° К (точки плавления водорода) каждая ортомолекула быстро переходит из одного состояния m_J в другое и по отношению к своим соседям представляется находящейся в некотором усреднённом состоянии, обладающем сферической симметрией. Кристаллическая симметрия системы в этом случае такая же, как и у чистого параводорода, т. е. как у плотно упакованных сфер (гексагональная плотная упаковка), и поэтому вырождение по m_J не снимается. При низких температурах, когда скорость переходов между различными значениями m_J уменьшается, несферичность окружения из ортомолекул становится заметной, и средний потенциал в месте расположения данной ортомолекулы имеет более низкую симметрию. Это взаимосвязанный переход: то обстоятельство, что ортомолекула вращается менее свободно, приводит к появлению внутрикристаллического поля с некубической симметрией, которое в свою очередь тормозит свободное вращение ортомолекулы.

Вследствие случайного распределения орто- и парамолекул окружения двух различных ортомолекул, а также внутрикристаллические потенциалы, в которых они находятся, различны. Потенциал поля, в котором находится данная ортомолекула, представляет собой функцию ориентации молекулы $V(\theta, \varphi)$. В приближении нулевого порядка существенны только те матричные элементы V, которые для состояний с $J = 1$ вычисляются с помощью трёх функций $\psi_1^{0,\pm1}$. Если разложить $V(\theta, \varphi)$ по сферическим функциям, то вклад в матричный элемент дадут только функции второго порядка (нулевая функция постоянна, функция первого порядка даёт нуль вследствие симметрии, а функции высших порядков дают нуль, если учесть свойства ортогональности этих сферических функций). Поэтому потенциал $V(\theta, \varphi)$ является квадратичной формой от направляющих косинусов λ_ξ, λ_η, λ_ζ оси молекулы. Эту квадратичную форму можно диагонализировать подходящим выбором осей координат ξ, η, ζ и представить в виде

$$V = A_\xi \lambda_\xi^2 + A_\eta \lambda_\eta^2 + A_\zeta \lambda_\zeta^2. \qquad \text{(VII.14)}$$

Сразу видно, что собственные функции или их линейные комбинации (VII.13), которые диагонализируют (VII.14), имеют вид

$$\varphi_\xi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\lambda_\xi, \qquad \varphi_\eta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\lambda_\eta, \qquad \varphi_\zeta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\lambda_\zeta. \tag{VII.15}$$

Если три постоянные A_ξ, A_η, A_ζ различны, как это обычно и бывает, то вырождение полностью снимается. Очевидно, что значения постоянных A_ξ, A_η, A_ζ и ориентация системы $O\xi\eta\zeta$ изменяются от молекулы к молекуле.

д. Магнитный резонанс в сильном поле

Энергии магнитных взаимодействий в молекуле водорода, находящейся во внешнем поле H_0, очень слабы (0,001° K) по сравнению с потенциальной энергией (VII.14) (1° K). Поэтому в соответствии с теорией возмущений первого порядка их гамильтонианы можно заменить ожидаемыми значениями в трёх состояниях (VII.15). Эти взаимодействия можно записать (в обозначениях, использованных при изучении свободной молекулы H_2 методом пучков) в виде

$$\begin{aligned}
&\mathscr{H} = \mathscr{H}_{ab} + \mathscr{H}_{cd},\\
&\mathscr{H}_{ab} = -h(aI_z + bJ_z),\\
&\mathscr{H}_{cd} = -h\left\{c(\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}) + 5d\left[3\,\frac{(\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{r})(\mathbf{I}^2\cdot\mathbf{r})}{r^2} - (\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{I}^2)\right]\right\},\\
&a = \frac{\gamma_P H_0}{2\pi} = 4{,}258H_0\ \textit{кГц}, \qquad b = \frac{\gamma_J H_0}{2\pi} = 0{,}617H_0\ \textit{кГц},\\
&c = \frac{\gamma_P H'}{2\pi} = 113{,}8\ \textit{кГц}, \qquad d = \frac{1}{5}\,\frac{\hbar\gamma_P^2}{2\pi}\langle r^{-3}\rangle = 57{,}68\ \textit{кГц}.
\end{aligned} \tag{VII.16}$$

Здесь первый и второй члены $\mathscr{H}_{ab}$ соответственно представляют зеемановские энергии магнитного момента спина и орбитального магнитного момента, обусловленные вращением молекулы. Первый и второй члены $\mathscr{H}_{cd}$ соответственно представляют спин-орбитальное взаимодействие (взаимодействие ядерных моментов с магнитным полем, созданным вращением молекулы) и дипольное взаимодействие двух ядерных моментов.

Можно легко показать, что ожидаемые значения операторов $-bJ_z$ и $-c(\mathbf{I}\cdot\mathbf{J})$ равны нулю. В самом деле, как было установлено выше, мы должны вычислить ожидаемые значения этих операторов в трёх состояниях, описываемых волновыми функциями (VII.15). Ожидаемые значения всех составляющих J в любом из этих состояний равны нулю. В представлении (θ, φ) упомянутые составляющие J представляют собой чисто мнимые операторы. Их ожидаемые значения, вычисленные с помощью вещественных функций (VII.15), оказываются тем самым мнимыми числами, хотя, будучи ожидаемыми значениями эрмитовых операторов, они должны быть вещественными. Следовательно, они равны нулю. Такое «замораживание» орбитального момента уже обсуждалось в гл. VI.

Теперь, когда магнитные взаимодействия, связанные с вращательными движениями, исключены, единственное различие между теорией дипольного взаимодействия в твёрдом водороде и теорией, развитой выше для случая жёсткой решётки, состоит в том, что ориентация вектора PP больше не фиксирована в пространстве. Вместо этого его ориентация относительно кристаллической оси описывается вероятностным распределением и определяется квадратом одной из волновых функций (VII.15). Кристаллическая ось сама по себе имеет случайную ориентацию относительно внешнего поля H_0.

Формула (VII.5), определяющая резонансные значения внешнего поля H_0, может быть использована при условии, что $(3\cos^2\theta - 1)$ заменяется его средним значением $\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle$, вычисленным при помощи одной из трёх функций (VII.15).

Пусть Θ и Φ — полярные углы, определяющие ориентацию относительно внешнего поля H_0 одной из главных осей (например, ζ), внутрикристаллического поля, которое существует в окрестности данной ортомолекулы. Угол θ, который образует с магнитным полем направление PP, находится из выражения

$$\cos\theta = \lambda_\zeta\cos\Theta + \lambda_\xi\sin\Theta\cos\Phi + \lambda_\eta\sin\Theta\sin\Phi.$$

Подставляя

$$\lambda_\zeta = \cos\delta, \qquad \lambda_\xi = \sin\delta\cos\omega, \qquad \lambda_\eta = \sin\delta\sin\omega,$$

найдём

$$\cos\theta = \cos\delta\cos\theta + \sin\delta\sin\Theta\cos(\Phi - \omega). \tag{VII.17}$$

Среднее значение $(3\cos^2\theta - 1)$ в состоянии ψ_ζ определяется выражением

$$\left\langle 3\cos^2\theta - 1\right\rangle_\zeta = \frac{3}{4\pi}\int\left(3\cos^2\theta - 1\right)\cos^2\delta\sin\delta\,d\omega\,d\delta,$$

где $\cos\theta$ находится с помощью (VII.17). Интегрирование не вызывает затруднений и даёт

$$\left\langle 3\cos^2\theta - 1\right\rangle_\zeta = \frac{2}{5}\left(3\cos^2\Theta - 1\right). \tag{VII.18}$$

Отсюда следует, что для молекулы ортоводорода в данном состоянии ψ_ζ (или ψ_ξ, или ψ_η) резонансные частоты имеют те же значения, что и для пары протонов, ось которых, фиксированная в пространстве, составляет тот же угол с полем H_0, что и ось ζ (или ξ, или η); при этом предполагается, что диполь-дипольное взаимодействие уменьшается в отношении $2/5$. Форма резонансной линии та же, что и для жёсткой протонной пары в порошке, где постоянная $\alpha = 3/4\,\gamma\hbar/r^3$ заменена на $3/10\,\gamma_P\hbar\langle r^{-3}\rangle = 3\pi d/\gamma_P$.

Число d, определённое по резонансной кривой, можно сравнить с числом d_f, полученным из измерений, сделанных с помощью метода пучков для свободной молекулы. Из экспериментов для d_s (параметр d для твёрдого состояния) следует

$$d_s = 54{,}2 \pm 0{,}5\ \textit{кГц},$$

откуда

$$\frac{d_s}{d_f} = 0{,}94.$$

Эти значения, с одной стороны, показывают, что модель достаточно точна, а с другой, что расстояние между двумя протонами (или, более точно, ожидаемое значение $\langle r^{-3}\rangle$, вычисленное с помощью колебательной волновой функции молекулы) слегка различаются в случае твёрдого состояния и газа.

До сих пор не делалось никаких предположений об относительных величинах термодинамической энергии kT и энергетических разностей $E_\xi - E_\zeta$ и $E_\eta - E_\zeta$. Каждую

молекулу можно обнаружить в любом из трёх состояний E_ξ, E_η, E_ζ с вероятностями, определяемыми больцмановскими множителями. Форма резонансной линии не зависит от величин этих множителей.

Центральная линия. Выше говорилось, что опыт подтверждает предсказание теории. В действительности же положение несколько сложнее. При 4° К наблюдается единственная линия. Как только температура снижается, интенсивность этой линии уменьшается и одновременно появляются характерные боковые пики двухпротонной структуры. Вплоть до наинизшей достигнутой в эксперименте температуры (1,16° К) ещё оставались некоторые признаки центральной линии. Предложено следующее объяснение этого явления. При 4° К ортомолекула совершает быстрые переходы между тремя состояниями E_ξ, E_η, E_ζ. Если частота этих переходов больше частотного интервала $3d$, который определяет тонкую структуру линии, то дипольное взаимодействие усредняется по трём состояниям ψ_ξ, ψ_η, ψ_ζ. Это среднее значение равно нулю, и поэтому наблюдается единственная линия, точно так же, как и в случае 3) (стр. 205). Как показал приблизительный расчёт [7], разумно принять, что частота этих переходов является быстро растущей функцией отношения $kT/(E_\xi - E_\zeta)$. Возможность одновременного наблюдения центральной линии и боковых пиков при наинизших достигнутых в эксперименте температурах объясняется тем, что разности энергий $E_\xi - E_\zeta$ и т. д., изменяющиеся от молекулы к молекуле, малы по сравнению с kT для определённых молекул; поэтому последние совершают быстрые переходы между тремя состояниями ξ, η, ζ, что приводит к образованию центральной линии. Для других молекул справедливо обратное, и в этом случае наблюдаются только боковые пики.

е. Магнитный резонанс в отсутствие поля

Предположим теперь, что внешнее поле отсутствует. Благодаря замораживанию орбитального момента $\mathbf{J}$ гамильтониан (VII.16) для ортомолекулы в состоянии, например φ_ζ, определяемом (VII.15), преобразуется в следующий:

$$5dh\langle\varphi_\zeta|(\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{I}^2) - 3(\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{n})(\mathbf{I}^2\cdot\mathbf{n})|\varphi_\zeta\rangle. \tag{VII.19}$$

Согласно этому выражению, среднее значение дипольного взаимодействия должно вычисляться по ориентациям единичного вектора $\mathbf{n} = \mathbf{r}_{12}/|\mathbf{r}_{12}|$ со статистическим весом, равным $|\varphi_\zeta|^2$. Вследствие свойств функции φ_ζ результат этого усреднения инвариантен относительно вращения вокруг оси $O\zeta$ и поэтому $M = I^1_\zeta + I^2_\zeta$ является хорошим квантовым числом для (VII.19). Более того, выражение (VII.19) не меняется при изменении M на $-M$, и в пределах множества спиновых состояний $I = 1$ ортомолекулы его шпур равен нулю. Теперь имеем

$$5dh\langle\varphi_\zeta|(\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{I}^2) - 3(\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{n})(\mathbf{I}^2\cdot\mathbf{n})|\varphi_\zeta\rangle = p(3M^2 - 2). \tag{VII.20}$$

Постоянную p можно найти, вычисляя ожидаемые значения для обеих сторон (VII.20), например в спиновом состоянии с $M = 1$, т. е. для

$$I^1_\zeta = I^2_\zeta = \frac{1}{2}.$$

Находим

$$p = \frac{5dh}{4}\langle\varphi_\zeta|1 - 3\lambda_\zeta^2|\varphi_\zeta\rangle = \frac{15dh}{4}\int_0^1 (1 - 3\lambda_\zeta^2)\lambda_\zeta^2\, d\lambda_\zeta = -hd. \tag{VII.21}$$

Частота $(1/h)(E_0 - E_{\pm 1}) = -3p/h = 3d$ перехода между состояниями $M = \pm 1$ и состоянием $M = 0$ в отсутствие поля не зависит от орбитального состояния φ_ξ, φ_η, φ_ζ ортомолекулы. Действительно, этот переход наблюдался на частоте $165{,}7 \pm 1$ *кГц*, что приводит к $d = 55{,}2$ *кГц* в хорошем соответствии со значением $54{,}7 \pm 0{,}7$ *кГц*, найденным из измерений в сильном поле.

ж. Магнитный резонанс в HD и D_2

В твёрдом HD все молекулы находятся в наинизшем состоянии $J = 0$, для которого ожидаемое значение дипольного взаимодействия протон–дейтрон равно нулю. В этом случае для протона должна наблюдаться и наблюдалась единственная резонансная линия.

Исследовался также твёрдый D_2. Поскольку дейтерий имеет спин, равный единице, и подчиняется статистике Бозе, должны были бы существовать состояния: $J = 0$, $I = 0$, 2, и $J = 1$, $I = 1$. Состояние $J = 0$, $I = 2$ приводит к появлению единственной резонансной линии, которая в действительности наблюдается. Тонкая структура, которая соответствовала бы состоянию $J = 1$, $I = 1$ не наблюдалась, что может быть объяснено слабостью сигнала. (Отметим, что основная часть тонкой структуры в D_2 обусловливается скорее квадрупольным взаимодействием спинов с градиентом молекулярного электрического поля, как это следует из опытов с молекулярными пучками, чем слабыми дипольными взаимодействиями).

Б. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ ПРИ НАЛИЧИИ КВАДРУПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В гл. VI было приведено несколько эквивалентных выражений для гамильтониана, описывающего взаимодействие ядерного квадрупольного момента с градиентами электрического поля, существующими в месте расположения ядра. Здесь мы остановимся на описании энергетических уровней и спектра магнитного резонанса, определяющегося этими взаимодействиями в твёрдом теле. Поскольку первая работа [8], посвящённая этому вопросу, привлекла значительное внимание исследователей, ему было посвящено два важнейших обзора, содержащих обширную информацию [9, 10]. Поэтому здесь мы удовольствуемся лишь тем, что приведём основные выводы. Влияние квадрупольных взаимодействий на релаксационные явления будет обсуждаться в гл. VIII и IX.

В присутствии внешнего магнитного поля **H** гамильтониан ядерного спина с квадрупольным моментом можно записать в форме (формула (VI.24))

$$\mathscr{H} = -\gamma\hbar(\mathbf{H}\cdot\mathbf{I}) + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left[3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta\left(I_+^2 + I_-^2\right)\right]; \qquad \text{(VII.22)}$$

здесь оси X, Y, Z — главные оси тензора, описывающего градиент электрического поля, и, как принято в гл. VI,

$$|V_{ZZ}| \geqslant |V_{XX}| \geqslant |V_{YY}|, \quad eq = V_{ZZ}, \quad \eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}, \quad 0 \leqslant \eta \leqslant 1.$$

Иногда удобно пользоваться другой системой отсчёта $Oxyz$, в частности, когда ось Oz параллельна **H**. Вид гамильтониана в такой системе определяется обычными формулами для преобразования компонент тензорных операторов $3I_Z^2 - I(I+1)$, I_+^2 и I_-^2.

Чтобы найти собственные состояния и собственные значения (VII.22) в наиболее общем случае, когда зеемановские и квадрупольные взаимодействия сравнимы по величине, необходимо решить секулярное уравнение порядка $(2I+1)$, которое для наименьшего спина, обладающего квадрупольным моментом ($I = 1$), будет уже третьего порядка. Однако в большинстве случаев зеемановское взаимодействие либо велико, либо мало по сравнению с квадрупольным взаимодействием. Первый случай так называемого «сильного поля» рассматривается в [9], второй — в [10].

§ 3. СИЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ

а. Энергетические уровни в монокристаллах

Для определения положения энергетических уровней в монокристаллах удобно ориентировать ось z вдоль направления магнитного поля. На некоторое время предположим для простоты, что квадрупольный градиент имеет цилиндрическую симметрию, так что $\eta = 0$. Затем без потери общности можно выбрать ось Oz параллельно $\mathbf{H}$ в плоскости XOZ, тогда

$$I_Z = I_z \cos\theta + I_x \sin\theta,$$

что после подстановки в (VII.22) даёт

$$\begin{gathered}
\mathscr{H} = \mathscr{H}_Q + \mathscr{H}_M, \\
\mathscr{H}_M = -\gamma\hbar H I_z, \\
\mathscr{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left(\frac{1}{2}\big[3\cos^2\theta - 1\big]\big[3I_z^2 - I(I+1)\big] + \right. \\
\left. + \frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta\big[I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\big] + \frac{3}{4}\sin^2\theta\big[I_+^2 + I_-^2\big]\right).
\end{gathered} \tag{VII.23}$$

Операторы $I_\pm$ в (VII.23) определены по отношению к системе координат $Oxyz$ (которая ниже будет обозначаться как Σ^H), связанной с магнитным полем, и равны $I_x \pm iI_y$, в то время как в (VII.22) они определены относительно системы координат Σ^P, связанной с кристаллическими осями, и равны $I_X \pm iI_Y$.

Выражение (VII.23) записано таким образом, что сразу видны диагональные ($\Delta m = 0$) и недиагональные ($\Delta m = \pm 1$, ± 2) матричные элементы квадрупольного гамильтониана $\mathscr{H}_Q$, который будет рассматриваться как возмущение.

Различные энергетические уровни, определяемые (VII.23), можно записать в виде

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \ldots,$$

где $E_m^{(p)}$ — поправка к энергии в p-ом порядке возмущения.

Обозначим для краткости

$$\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2hI(2I-1)}, \quad a = I(I+1), \quad \mu = \cos\theta, \quad \nu_L = \frac{\gamma H}{2\pi}. \tag{VII.23a}$$

Тогда с помощью обычной теории возмущений второго порядка получим из (VII.23)

$$\begin{gathered}
E_m^{(0)} = -\gamma\hbar H m = -h\nu_L m, \\
E_m^{(1)} = \frac{1}{4}h\nu_Q\big(3\mu^2 - 1\big)\left(m^2 - \frac{1}{3}a\right), \\
E_m^{(2)} = -hm\frac{\nu_Q^2}{12\nu_L}\left[\frac{3}{2}\mu^2\big(1-\mu^2\big)\big(8m^2 - 4a + 1\big) + \right. \\
\left. + \frac{3}{8}\big(1-\mu^2\big)^2\big(-2m^2 + 2a - 1\big)\right].
\end{gathered} \tag{VII.24}$$

(Выражения для членов более высокого порядка можно найти в [11].) Вследствие поправок $E_m^{(1)}$ и $E_m^{(2)}$ для энергетических уровней вместо одной резонансной частоты

$$\nu_L = \frac{E_{m-1}^{(0)} - E_m^{(0)}}{h}$$

теперь получается несколько резонансных частот

$$\nu_m = \frac{E_{m-1} - E_m}{h} = \nu_L + \nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)} \ldots$$

и несколько резонансных линий. Поправка первого порядка для частоты $\nu_m^{(1)}$ определяется выражением

$$\nu_m^{(1)} = \frac{E_{m-1}^{(1)} - E_m^{(1)}}{h} = \nu_Q \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{3\mu^2 - 1}{2}. \qquad \text{(VII.25)}$$

Сдвиг первого порядка $\nu_m^{(1)}$ отсутствует для $m = 1/2$. В случае полуцелых спинов частота центрального перехода $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ в первом приближении благодаря квадрупольным взаимодействиям не изменяется. Тем не менее частоты других линий сдвинуты и с каждой стороны центральной линии появляются побочные линии, соответствующие переходам $m \leftrightarrow (m-1)$ при $m \neq 1/2$. Интенсивности различных линий, пропорциональные $|\langle m|I_x|m-1\rangle|^2$, относятся как $3:4:3$ для спина $3/2$, $5:8:9:8:5$ для спина $5/2$ и т. д.

В монокристалле, где $\mu = \cos\theta$ имеет определённое значение, существуют $2I$ линий, расположенных в первом приближении в соответствии с (VII.25). Тем самым значение ядерного спина I определяется числом компонент спектра.

Сдвиг второго порядка $\nu_m^{(2)} = (E_{m-1}^{(2)} - E_m^{(2)})/h$ получается непосредственно из (VII.24). В частности, для центральной линии $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ он даётся выражением

$$\nu_{1/2}^{(2)} = -\frac{\nu_Q^2}{16\nu_L}\left(a - \frac{3}{4}\right)\left(1 - \mu^2\right)\left(9\mu^2 - 1\right). \qquad \text{(VII.26)}$$

Заметим, что $E_m^{(2)}$ — нечётная функция m. Следовательно, частотные сдвиги второго порядка

$$\nu_m^{(2)} = \frac{E_{m-1}^{(2)} - E_m^{(2)}}{h}, \qquad \nu_{-m}^{(2)} = \frac{E_{-m}^{(2)} - E_{-(m-1)}^{(2)}}{h}$$

одинаковы и их разность

$$\Delta\nu^{(2)} = \nu_m^{(2)} - \nu_{-m}^{(2)}$$

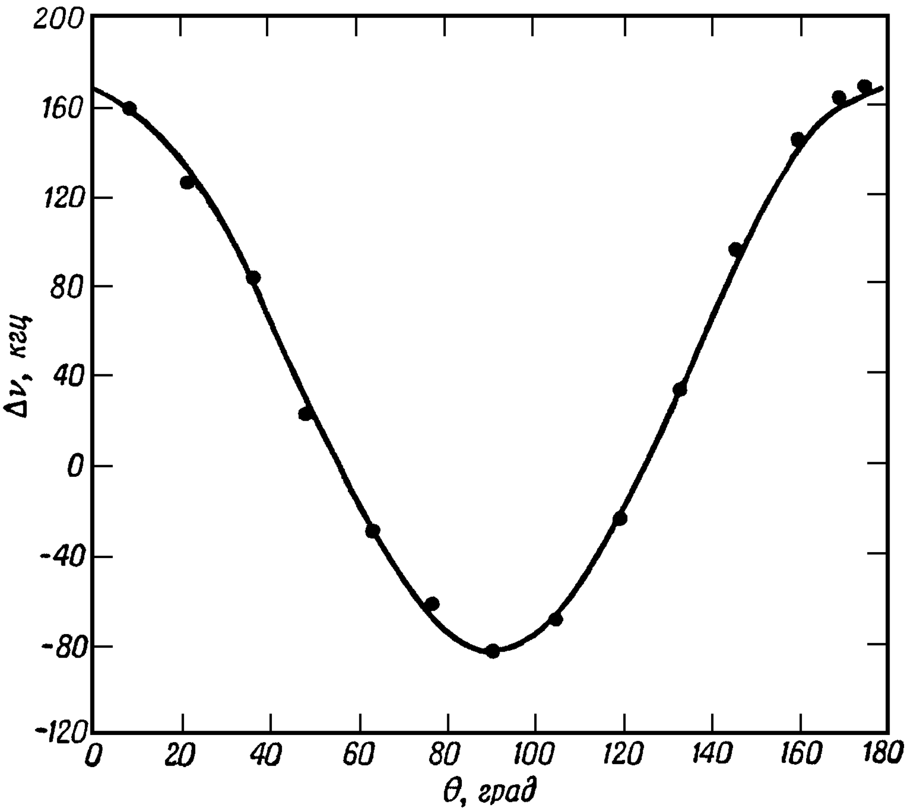
равна нулю.

Таким образом, формула, полученная в первом приближении

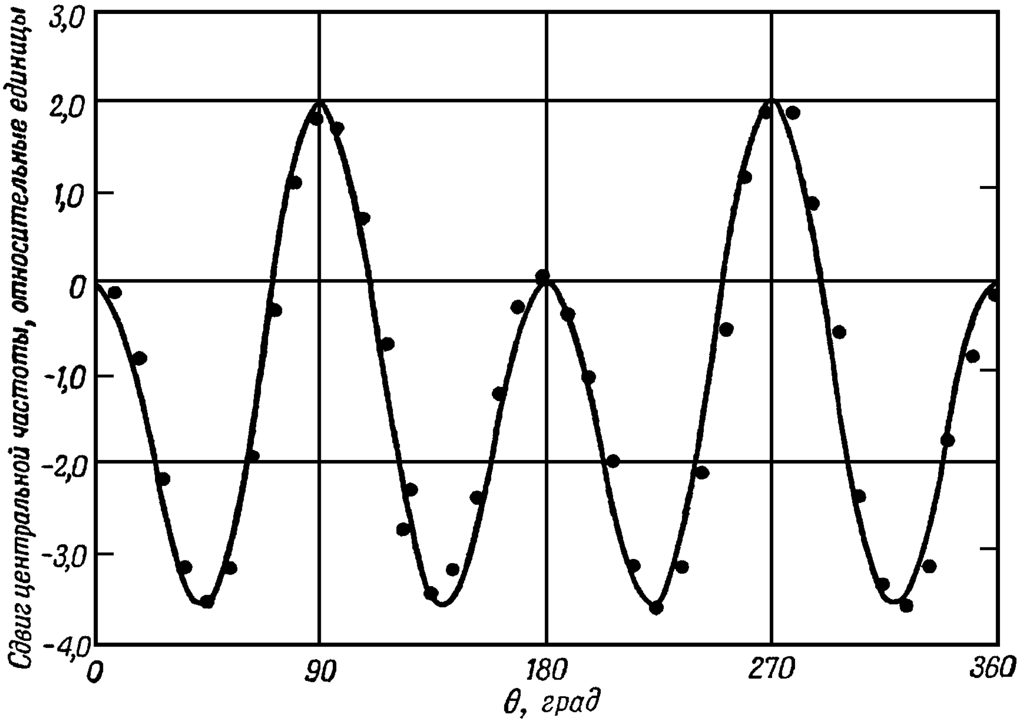
$$\Delta\nu = \nu_Q \left(m - \frac{1}{2}\right)\left(3\mu^2 - 1\right), \qquad \text{(VII.27)}$$

если она используется для определения расстояния между двумя побочными линиями $(m-1) \leftrightarrow m$ и $-m \leftrightarrow -(m-1)$, точна и во втором приближении. Сравнение с экспериментом результатов, выражаемых формулами (VII.25) и (VII.26), иллюстрируется фиг. 36 и 37 [8].

На фиг. 36 изображена разность частот между центральной линией и симметрично расположенными побочными линиями для спектра Na^{23} с ядерным спином $I = 3/2$ в



Фиг. 36. Зависимость частотного интервала $\Delta\nu$ между центральной линией и симметрично расположенными побочными линиями для $NaNO_3$ от угла θ между H_0 и кристаллической осью. Сплошная кривая описывается функцией $83{,}5(3\cos^2\theta - 1)$ *кГц*.



Фиг. 37. Зависимость частотного сдвига центральной линии Al^{27} в Al_2O_3, умноженного на $4\nu_L/\nu_a^2$, от θ — угла между магнитным полем и кристаллической осью. Сплошная кривая — теоретическая зависимость $2(1-\mu^2)(1-9\mu^2)$; • — экспериментальные точки.

монокристалле $NaNO_3$. Сплошная кривая соответствует зависимости $83{,}5(3\cos^2\theta - -1)$ *кГц*, откуда, согласно (VII.25), находим $\nu_Q = 2\cdot 83{,}5$ *кГц*, а $e^2qQ/h = 2\nu_Q = 334$ *кГц*. В этом эксперименте $\nu_L \approx 7{,}17$ *МГц*, а отношение ν_Q/ν_L очень мало,поэтому эффекты второго порядка несущественны.

На фиг. 37 изображён частотный сдвиг второго порядка для центральной линии Al^{27} ($I = 5/2$) в Al_2O_3 в виде функции угла между направлением магнитного поля и кристаллической осью. Экспериментальные точки представляют величину измеренного сдвига $\nu^{(2)}_{1/2}$, умноженную на $32\nu_L/\nu_Q^2(a - 3/4) = 4\nu_L/\nu_Q^2$. Это безразмерное число в соответствии с (VII.26), равное $2(1-\mu^2)(1-9\mu^2)$, представлено гладкой кривой. Теория с экспериментом согласуется очень хорошо. Экспериментальное значение $\nu_Q = = 718$ *кГц*; основная часть зеемановской частоты $\nu_L \approx 2{,}6$ *МГц*.

Обобщение вышеизложенных результатов на случай градиентов поля с симметрией ниже цилиндрической ($\eta \neq 0$) не представляет трудностей, но громоздко. Так, например, поправка первого порядка для энергии даётся выражением

$$E_m^{(1)} = \frac{eQ}{4I(2I-1)}\left[3m^2 - I(I+1)\right]V_{zz},$$

где Oz — направление внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$, определённое относительно кристаллической системы Σ^P полярными углами θ и φ. Используя определение $\eta = = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$, находим выражение

$$\begin{aligned} V_{zz} &= V_{ZZ}\cos^2\theta + V_{XX}\sin^2\theta\cos^2\varphi + V_{YY}\sin^2\theta\sin^2\varphi = \\ &= V_{ZZ}\left[\cos^2\theta + \frac{1}{2}(\eta-1)\sin^2\theta\cos^2\varphi - \frac{1}{2}(\eta+1)\sin^2\theta\sin^2\varphi\right] = \\ &= eq\left[\cos^2\theta - \frac{1}{2}\sin^2\theta + \frac{1}{2}\,\eta\sin^2\theta\cos 2\varphi\right], \end{aligned} \tag{VII.28}$$

из которого сразу получаем

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{4}\,h\nu_Q\left[3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi\right]\left(m^2 - \frac{1}{3}\,a\right). \tag{VII.28a}$$

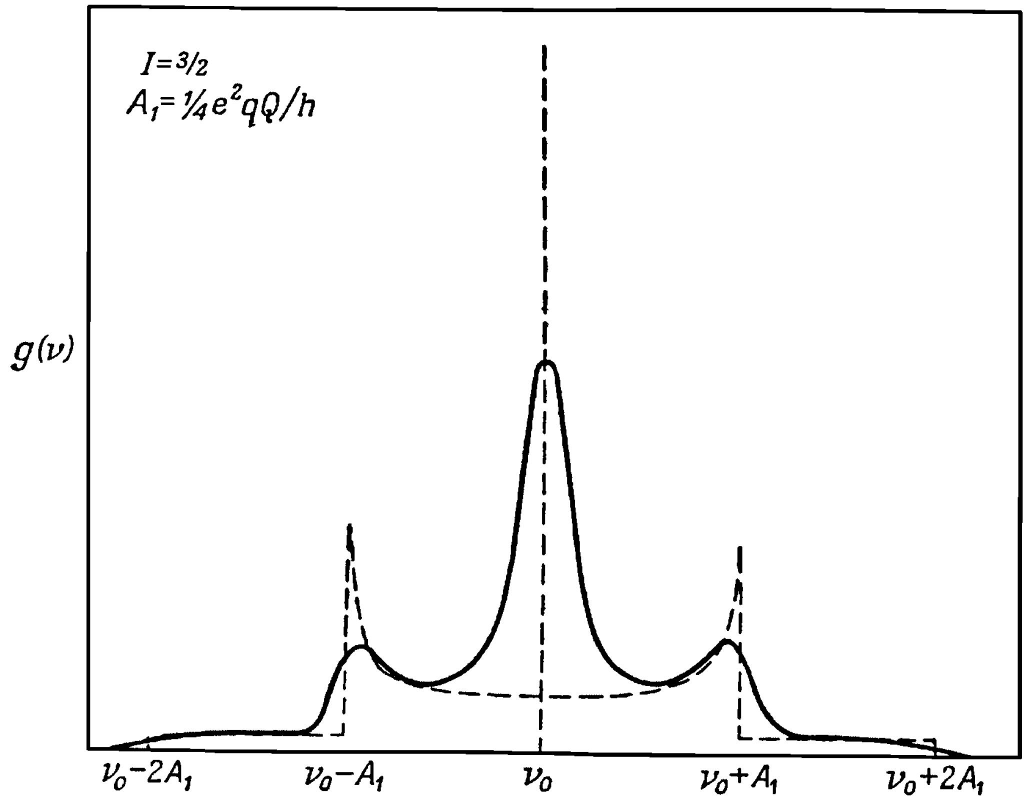
Аналогичные формулы легко выводятся и для членов высших порядков, но мы не будем их здесь подробно выписывать.

Если применять монокристалл, который можно вращать относительно внешнего поля, то по формам спектров, наблюдаемым при различных ориентациях, можно определить положение главных осей градиента поля в кристалле и значения параметров η и eqQ. Чтобы получить такую информацию, были предложены различные способы анализа экспериментальных данных [9].

б. Несовершенные кубические кристаллы

1. Порошки. Формулы (VII.25), (VII.26) и (VII.28a), определяющие частоты линий спектра ядерного резонанса при наличии квадрупольного взаимодействия, верны для монокристаллов, для которых угол θ или углы θ и φ для несимметричных градиентов поля между внешним полем $\mathbf{H}$ и осями кристалла имеют определённые значения. От порошка, состоящего из многих маленьких кристалликов, ориентированных случайно, получается размытая картина. В этом случае форму кривой можно вычислить, суммируя в (VII.25), (VII.26), (VII.28a) вклады от всех ориентаций.

В первом приближении форма этой кривой для симметричного градиента получается из (VII.25) методом, очень похожим на уже использованный в гл. VI для анализа



Фиг. 38. Резонансная линия, иллюстрирующая квадрупольное возмущение первого порядка. Форма линии для $I = 3/2$ в порошкообразных образцах аксиально-симметричных кристаллов (пунктирная кривая). Сплошная кривая — результат учёта дипольного уширения. Часто побочные линии занимают такой большой диапазон частот, что крылья кривой становятся недоступными для наблюдения.

анизотропных найтовских сдвигов или в разделе А этой главы для нахождения тонкой структуры диполь-дипольных взаимодействий.

Если положить $(\nu_m - \nu_L)/|m - 1/2| = x$ $(m \neq 1/2)$, то форма линии $p(x)$ определяется выражением

$$p(x)\,dx = \frac{1}{2}\,d\mu = \frac{1}{2}\,\frac{dx}{\left|\frac{dx}{d\mu}\right|}.$$

Теперь из (VII.25) получаем

$$\begin{aligned} p(x) &= \frac{1}{3}\left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3}x\right)^{-1/2} \quad \left(-\frac{1}{2} \leqslant x \leqslant 1\right), \quad \text{если } m > \frac{1}{2}, \\ p(x) &= \frac{1}{3}\left(\frac{1}{3} - \frac{2}{3}x\right)^{-1/2} \quad \left(-1 \leqslant x \leqslant \frac{1}{2}\right), \quad \text{если } m \leqslant 0, \\ p(x) &= 0 \text{ в остальных случаях} \end{aligned} \tag{VII.29}$$

Пунктирной линией на фиг. 38 изображён спектр для порошка в случае $I = 3/2$, а сплошной кривой — тот же спектр с учётом дипольного уширения. Подобные кривые для уширения второго порядка, а также для асимметричных градиентов можно найти в работе [9]. Ясно, что большая часть информации, которую можно получить при изучении монокристаллов, теряется при изучении порошков.

2. Уширение первого порядка в несовершенных кристаллах. Спектр, аналогичный наблюдаемому в порошке, неизбежно получается в случае несовершен-

ных кубических кристаллов. В совершенных кубических кристаллах, где квадрупольное взаимодействие отсутствует, наблюдаются единичные зеемановские линии. Дефекты кристалла — дислокации, напряжения, вакансии, межузельные и чужеродные атомы и т. д., создают в месте расположения ядра квадрупольные градиенты, которые от места к месту изменяют не только ориентацию, но и величину, и существенным образом влияют на форму линии. Этому вопросу посвящена обширная литература, обзор которой в основном дан в [9, 12]. Здесь будут обсуждаться только наиболее важные стороны явления. В частности, мы не будем предпринимать попыток связать некоторые детали формы и интенсивности сигнала наблюдаемого резонанса с природой и концентрацией дефектов, плотностью дислокаций и т. д., так как эта задача выходит за рамки собственно ядерного магнетизма.

Изучение квадрупольных эффектов в несовершенных кубических кристаллах в случае полуцелых ядерных спинов (которых значительно больше, чем целых спинов $I \neq 0$) основывается, как следует из предыдущего изложения, на том, что дефекты кристалла не сказываются в первом приближении на частоте центрального перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$.

Пусть для данного числа спинов в кристалле и принятого способа детектирования Δ будет шириной линии в герцах, за пределами которой наблюдаемый сигнал ядерного резонанса падает ниже уровня шумов; δ — дипольная ширина линии в совершенном кристалле; ν_L — ларморовская частота, а $h\overline{|\nu_Q|}$ — средняя величина квадрупольных взаимодействий, обусловленных дефектами этого кристалла. Если одновременно выполняются условия

$$\Delta < \overline{|\nu_Q|}, \qquad \delta \gg \frac{\nu_Q^2}{\nu_L}, \tag{VII.30}$$

то побочные линии будут полностью уничтожаться квадрупольным уширением первого порядка, связанным с дефектами, в то время как центральная линия $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ практически останется незатронутой.

В этом случае будет наблюдаться единственная узкая резонансная линия, и квадрупольное уширение будет сказываться только в уменьшении интенсивности сигнала. Относительная интенсивность центральной линии окажется равной

$$0{,}4 \text{ для спина } \frac{3}{2}, \qquad \frac{9}{9+2(8+5)} = \frac{9}{35} \text{ для спина } \frac{5}{2} \text{ и т. д.}$$

Таким же образом было найдено, что интенсивности линий Br^{79} (спин $3/2$), Br^{81} (спин $3/2$), J^{127} (спин $5/2$) в монокристаллах KBr и KJ должны быть соответственно 0,4 и 0,3 от ожидаемых интенсивностей [13]. Аналогичным образом установлено [14], что в опилках металлической меди ($I = 3/2$) отжиг увеличивал сигнал в 2,5 раза. Для объяснения предполагалось, что в отожжённом металле наблюдается полная интенсивность, тогда как в начальном образце существование дислокаций (устранённых отжигом) приводило к исчезновению побочных линий вследствие квадрупольного уширения первого порядка. Между прочим, отметим, что если условия (VII.30) выполняются, то дипольная ширина центральных компонент действительно меньше, чем ширина полной линии в совершенном кристалле. Причина, как уже указывалось в гл. IV, состоит в том, что переходы между двумя соседними спинами $-1/2 \leftrightarrow 1/2$, $m \to (m-1)$ с $m \neq 1/2$ происходят одновременно, так как вследствие квадрупольного уширения они соответствуют разным частотам. Второй момент центральной линии, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием, определяется (IV.65).

Если уширение первого порядка не так велико, чтобы препятствовать наблюдению побочных линий, то их ширину и форму можно вычислить, делая определённые

предположения о природе дефектов кристаллов, вызывающих эти уширения. Предполагая, что точечные дефекты распределены случайно, можно легко предсказать форму и ширину линии, уширенной квадрупольными взаимодействиями первого порядка, для двух предельных случаев большой и малой концентраций дефектов [9].

Пусть $\overline{\nu^2}$ — средний квадрат смещения частоты для данного перехода $m \to (m - 1)$ $(m \neq 1/2)$; смещение вызвано дефектами, окружающими ядерный спин. Так как кристалл имеет в среднем кубическую симметрию, то средний частотный сдвиг $\bar{\nu}$ равен нулю. Если концентрация дефектов настолько велика, что каждый ядерный спин подвержен ощутимому влиянию, скажем десятка различных дефектов, то, воспользовавшись центральной предельной теоремой, можно установить, что форма линии гауссова со среднеквадратичной шириной, равной $(\overline{\nu^2})^{1/2}$.

Может возникнуть вопрос, почему в кристаллической решётке, где каждый спин имеет много ближайших и следующих за ближайшими соседей, форма дипольной линии заметно отклоняется от гауссовой? Ответ на этот вопрос состоит в том, что спины, окружающие данный спин, не являются независимыми друг от друга, что соответствует наличию в выражении для диполь-дипольного взаимодействия члена, описывающего взаимные переворачивания спинов. Таким образом, в рассматриваемом случае центральная предельная теорема неверна. С другой стороны, при электронном спиновом резонансе, если уширение линии происходит благодаря неразрешённой сверхтонкой структуре, обязанной взаимодействию электронного спина с несколькими идентичными ядерными спинами, то её форма близка к гауссовой. В этом случае взаимодействие ядерных спинов друг с другом пренебрежимо мало по сравнению с их взаимодействием с электронным спином, и ядерные спины можно рассматривать как независимые уширяющие факторы.

При малых концентрациях будем для определённости считать, что дефекты представляют собой точечные заряды обоих знаков, встречающиеся в одинаковой пропорции. Для ядерного спина, расстояние которого от заряженного дефекта $\mathbf{r}$ составляет угол θ с внешним полем H, сдвиг частоты побочной линии пропорционален составляющей градиента поля, параллельной полю, созданному заряженным дефектом, т. е. $(1 - 3\cos^2\theta)/r^3$. Это смещение частоты можно записать в виде

$$\nu = \pm\frac{1}{2}\,\nu_c a^3\,\frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3}, \tag{VII.31}$$

где ν_c имеет размерность частоты, а a — расстояние между двумя ближайшими соседями в решётке.

Формула (VII.31) идентична формуле (IV.58), определяющей в теории дипольного уширения при большом разбавлении смещение резонансной частоты спина, связанного диполь-дипольным взаимодействием с другим спином. Можно использовать результаты проведённого в гл. IV вычисления и прийти к выводу, что линия имеет лоренцеву форму с шириной Γ, выражение для которой сразу получается из формулы (IV.63), если $1/2\,\nu_c a^3$ заменить на $3/4\,\gamma^2\hbar$

$$\Gamma = \frac{4\pi^2}{9\sqrt{3}}\,\nu_c a^3 n; \tag{VII.32}$$

здесь n — объёмная концентрация дефектов. Если бы поляризационными эффектами можно было пренебречь, то частота ν_c в (VII.31) определялась бы выражением

$$h\nu_c = (2m - 1)\frac{3e^2Q}{2I(2I - 1)}\,a^{-3}.$$

В действительности, как отмечалось в гл. IV, разделе А, ν_c следует умножить на так называемый аитиэкранирующий множитель $(1+\gamma)$, который обусловлен искажением замкнутых электронных оболочек, содержащих ядерный спин, внешним градиентом электрического поля заряженного дефекта. Из теории для тяжёлых ионов были получены значения $|\gamma|$ больше ста. При существующей концентрации дефектов для объяснения исчезновения побочных линий в несовершенных кристаллах, а также (как будет показано в гл. IX) для объяснения наблюдаемых значений релаксационных времён требуются значения $|\gamma|$ того же порядка. Чтобы учесть влияние макроскопической поляризации кристалла, обусловленной заряженными дефектами, частота ν_c должна быть также умножена на добавочный множитель $(2\varepsilon+3)/5\varepsilon$ [9], где ε — диэлектрическая проницаемость кристалла. Этот множитель при изменении ε от единицы до бесконечности изменяется только от единицы до $^2/_5$ и поэтому играет меньшую роль, чем $(1+\gamma)$.

3. Нестационарные методы, кратное эхо. Метод непрерывного воздействия, обычно используемый при наблюдении ядерного резонанса, в применении к изучению квадрупольного взаимодействия в несовершенных кубических кристаллах обладает серьёзным недостатком; если условия (VII.30) выполняются, т. е. побочные линии исчезают, причём центральная линия не изменяется, то с его помощью можно получить только верхний и нижний пределы величины случайных квадрупольных взаимодействий.

Квадрупольные взаимодействия по своей природе существенно статичны, поэтому для их изучения можно применить нестационарный метод спинового эха [15]. Этот метод, кроме дополнительной информации о несовершенных кристаллах, если только он способен её дать, обладает сам по себе некоторыми очень интересными особенностями и поэтому будет описан более подробно. Обычное простое объяснение затухания сигнала свободной прецессии и образования спинового эха при помощи чисто классического представления о прецессирующих моментах не может быть использовано, так как характер квадрупольного уширения существенным образом отличается от характера магнитного уширения, обусловленного неоднородностями магнитного поля. Необходимо квантовомеханическое описание. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия $\mathscr{H}_Q$ для данного спина можно в первом приближении заменить его частью $\widetilde{\mathscr{H}_Q}$, которая коммутирует с зеемановским гамильтонианом $-\gamma\hbar H_0 I_z$:

$$\widetilde{\mathscr{H}_Q} = \frac{eQ}{4I(2I-1)}\big[3I_z^2 - I(I+1)\big]V_{zz} = a\hbar I_z^2 + \text{Компл. сопр.}, \tag{VII.33}$$

где в соответствии с (VII.28)

$$\hbar a = \frac{3e^2qQ}{4I(2I-1)}\left(\cos^2\theta - \frac{1}{2}\sin^2\theta + \frac{1}{2}\eta\sin^2\theta\cos 2\varphi\right).$$

Здесь q, η, θ и φ — случайные переменные, описывающие ориентацию и величину градиента поля в месте расположения различных ядер. Для такого рода случайных переменных a существует нормированное на единицу определённое распределение $f(a)$. Некоторую информацию об $f(a)$ можно получить из формы сигналов эха. В соответствии с условиями (VII.30) можно записать

$$\overline{a^2} = \int a^2 f(a)\,da \gg \delta^2, \quad \frac{\overline{a^2}}{\nu_L} \ll \delta.$$

В последующем мы будем пренебрегать дипольной шириной δ, предполагая тем самым, что центральная линия бесконечно узкая. Во вращающейся с ларморовской

частотой $\omega_L = -\gamma H_0$ системе координат эффективное поле равно нулю, и гамильтониан системы спинов сводится к $\widetilde{\mathscr{H}_Q}$, определяемому (VII.33).

Сигнал, пропорциональный амплитуде напряжения, наведённой в катушке прецессирующей намагниченностью, пропорционален

$$S(t) = \mathrm{Sp}\{\varrho(t)I_+\}, \tag{VII.34}$$

где $\varrho(t)$ — матрица плотности, описывающая движение спиновой системы во вращающейся системе координат. Когда такая система находится в тепловом равновесии, ϱ будет функцией только от I_z, и (VII.34) равно нулю, как и следовало ожидать. Матрица плотности $\varrho(t)$ связывается с её значением $\varrho(0)$ сразу же после окончания действия радиочастотного импульса в момент $t = 0$ соотношением

$$\varrho(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\widetilde{\mathscr{H}_Q}t\right)\varrho(0)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\widetilde{\mathscr{H}_Q}t\right) = \exp\bigl(-iaI_z^2t\bigr)\varrho(0)\exp\bigl(iaI_z^2t\bigr). \tag{VII.35}$$

Поэтому сигнал свободной прецессии $S(t)$, возникающей после окончания импульса, определяется выражением

$$\begin{aligned} S(t) &= \mathrm{Sp}\bigl\{\exp\bigl(-iaI_z^2t\bigr)\varrho(0)\exp\bigl(iaI_z^2t\bigr)I_+\bigr\} = \\ &= \sum_m \bigl\langle m\big|\varrho(0)\big|m+1\bigr\rangle\sqrt{I(I+1)-m(m+1)}\exp\bigl\{ia(2m+1)t\bigr\}. \end{aligned} \tag{VII.36}$$

Член с $m = -1/2$ в сумме (VII.36) не зависит от времени, и в отличие от случая магнитного уширения $S(t)$ не спадает до нуля, а стремится к конечному пределу

$$S(\infty) = \left\langle -\frac{1}{2}\middle|\varrho(0)\middle|\frac{1}{2}\right\rangle\left(I+\frac{1}{2}\right). \tag{VII.37}$$

Этот не зависящий от времени сигнал представляет собой Фурье-преобразование центральной линии $1/2 \to -1/2$, которую мы приняли бесконечно узкой. Однако практически он спадает до нуля за время порядка $(2\pi\delta)^{-1}$, и наше пренебрежение дипольной шириной δ верно только для времён $t \ll (2\pi\delta)^{-1}$. Положение и форма сигналов эха находятся следующим образом. Мы предполагаем, что второй очень короткий по длительности Δt импульс прикладывается через время τ после окончания действия первого импульса. Действие такого импульса можно описать посредством унитарного оператора R, который преобразует матрицу плотности $\varrho(\tau)$, непосредственно ему предшествующую, в следующую:

$$\varrho'(\tau) = R\varrho(\tau)R^{-1} = Re^{-iaI_z^2\tau}\varrho(0)e^{iaI_z^2\tau}R^{-1}. \tag{VII.38}$$

Для $t > \tau$ получим

$$\varrho(t) = e^{-iaI_z^2(t-\tau)}\varrho'(\tau)e^{iaI_z^2(t-\tau)};$$

поэтому сигнал $S(t) = \mathrm{Sp}\{\varrho(t)I_+\}$ определяется выражением

$$\begin{aligned} S(t) &= \mathrm{Sp}\Bigl\{e^{-iaI_z^2(t-\tau)}Re^{-iaIz^2\tau}\varrho(0)e^{iaI_z^2\tau}R^{-1}e^{iaI_z^2(t-\tau)}I_+\Bigr\} = \\ &= \sum_{m,m',m''}\langle m|R|m''\rangle\bigl\langle m''\big|\varrho(0)\big|m'\bigr\rangle\bigl\langle m'\big|R^{-1}\big|m+1\bigr\rangle\times \\ &\times\sqrt{I(I+1)-m(m+1)}\exp\Bigl\{ia\bigl[(2m+1)(t-\tau)-\bigl(m''^2-m'^2\bigr)\tau\bigr]\Bigr\}. \end{aligned} \tag{VII.39}$$

Член суммы (VII.39), соответствующий $2m+1 = m''^2 - m'^2 = 0$, отвечает не зависящему от времени сигналу E_0. Если для некоторого значения t сигнал $S(t)$ не зависит от a, то сигналы от всех ядер находятся «в фазе» и появляется эхо. Согласно (VII.39), это происходит при выполнении равенства

$$\frac{t-\tau}{\tau} = \frac{m''^2 - m'^2}{2m+1} = k. \tag{VII.40}$$

Рассмотрим в виде примера случай спина $I = 5/2$. Такой спин имеет ядро J^{127}, на которых в кристалле KJ и был выполнен эксперимент [15]. Возможные значения k легко определить: они равны $1/2$, 1, $3/2$, 2, 3. Таким образом, в принципе можно ожидать по крайней мере пять сигналов эха, которые должны появляться в разные моменты времени после окончания действия второго импульса, определяемые выражением (VII.40).

Разрешённые эхо. Чтобы оценить относительные амплитуды сигналов эха, сделаем некоторые предположения о характере радиочастотных импульсов. Прежде всего мы будем считать, что амплитуда H_1 радиочастотного поля настолько велика, что в течение действия импульса существованием квадрупольного взаимодействия можно пренебречь. Это можно выразить условием

$$|\omega_1| = |\gamma H_1| \gg \sqrt{\overline{a^2}}.$$

Под действием импульса длительностью Δt все спины повернутся на один и тот же угол $\varphi = -\gamma H_1 \Delta t$ вокруг оси Oy вращающейся системы. В частности, если первый 90°-импульс прикладывается к спиновой системе, находящейся в тепловом равновесии и описываемой матрицей плотности

$$\varrho_{\text{равновесн}} \sim \exp\left(\frac{\gamma\hbar I_z H}{kT}\right) \approx 1 + \frac{\gamma\hbar I_z H}{kT},$$

то сразу же после действия импульса

$$\varrho(0) \sim 1 + \frac{\gamma\hbar I_x H}{kT}.$$

Можно считать, что $\varrho(0) \sim I_x$, так как ясно, что единица в разложении $\varrho(0)$ не даёт вклада в сигнал. Оператор $\varrho(0) \sim I_x$ имеет только следующие неравные нулю матричные элементы:

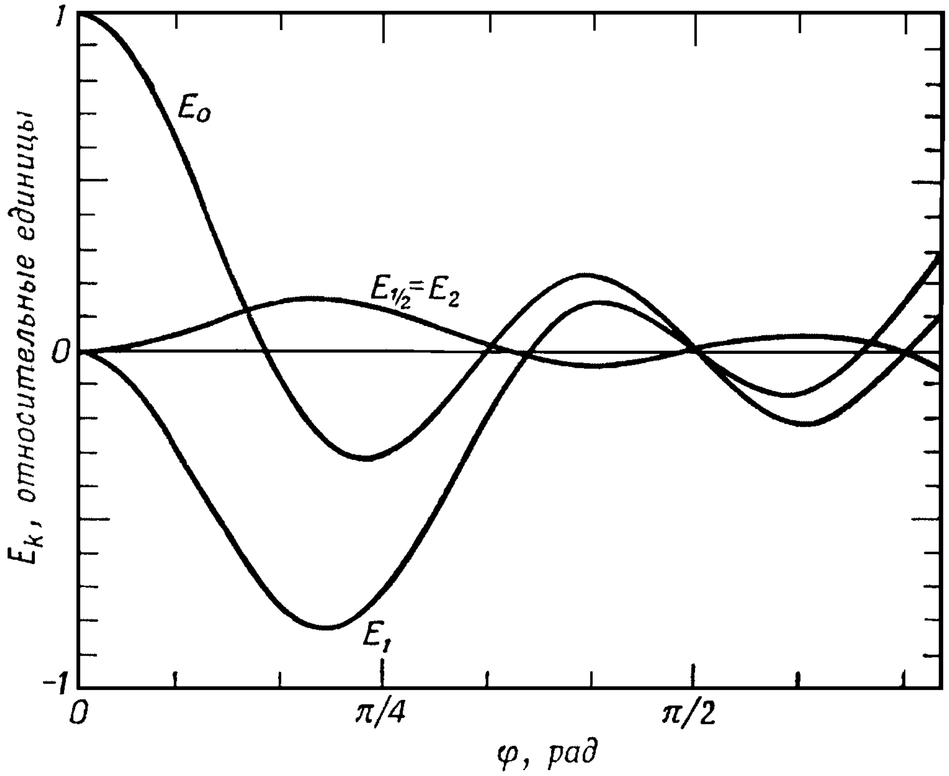
$$\langle m''|\varrho(0)|m'\rangle \quad \text{для} \quad |m'' - m'| = 1,$$

которые, как можно видеть из сравнения с (VII.40), запрещают значения $k = 3/2$ и $k = 3$. Чтобы получить форму и амплитуду $E_k(t)$ остающихся трёх сигналов эха, следует проинтегрировать сигнал (VII.39) по функции распределения $f(a)$ квадрупольных частот

$$\begin{aligned} E_k(t) = {\sum_{m,\,m',\,m''}}' \langle m|R|m''\rangle\langle m''|\varrho(0)|m'\rangle\langle m'|R^{-1}|m+1\rangle \times \\ \times\sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(a)\exp\Big\{i(2m+1)a\big[t-(k+1)\tau\big]\Big\}\,da. \end{aligned} \tag{VII.41}$$

Суммирование $\sum'$ в (VII.41) ограничивается значениями, для которых

$$m''^2 - m'^2 = k(2m+1).$$



Фиг. 39. Вычисленные величины разрешённых сигналов эха и не зависящий от времени сигнал после следования 90°-импульса, сопровождаемого φ-импульсом, в зависимости от $\varphi = \gamma H_1 \Delta t$. Значение не зависящего от времени сигнала эха перед вторым импульсом принято за единицу.

Согласно сделанному выше предположению о сильном радиочастотном поле, матричные элементы типа $\langle m|R|m''\rangle$ представляют собой просто матричные элементы оператора поворота спина $I = {}^5\!/_2$ на угол φ вокруг оси Oy. Они определяются выражением [16]

$$\langle m|R|m'\rangle = \langle m|\mathscr{D}^{5/2}(0,\ \varphi,\ 0)|m'\rangle. \qquad \text{(VII.42)}$$

Относительные величины $E_k(t)$, выраженные в виде функций от угла φ второго импульса (первый импульс был 90°-ным), представлены на фиг. 39. Эти величины симметричны относительно значения $\varphi = {}^\pi\!/_2$ и, за исключением E_0, равны нулю при $\varphi = \pi$ в противоположность случаю магнитного уширения, когда амплитуда эха максимальна, если второй импульс имеет амплитуду π. Формы двух сигналов эха $E_{1/2}$ и E_2 определяются выражениями

$$\begin{aligned} E_{1/2} &= 2\sqrt{10}\left\langle \frac{5}{2}\right| R \left|\frac{1}{2}\right\rangle \left\langle \frac{3}{2}\right| R \left|\frac{3}{2}\right\rangle \int\limits_{-\infty}^{\infty} f(a)\cos\left\{4a\left(t-\frac{3}{2}\tau\right)\right\} da, \\ E_2 &= 2\sqrt{10}\left\langle \frac{5}{2}\right| R \left|\frac{1}{2}\right\rangle \left\langle \frac{3}{2}\right| R \left|\frac{3}{2}\right\rangle \int\limits_{-\infty}^{\infty} f(a)\cos\{2a(t-3\tau)\}\, da. \end{aligned} \qquad \text{(VII.43)}$$

Из (VII.43) вытекает, что эти два сигнала эха имеют одинаковые амплитуды, но E_2 в 2 раза шире, чем $E_{1/2}$. Мы здесь не приводим подобное, но несколько более сложное выражение для $E_1(t)$, которое представляет сумму нескольких членов, аналогичных (VII.43).

Запрещённые эхо. В действительности отношение $(\overline{a^2})^{1/2}/|\gamma H_1|$ не слишком мало, действие первого импульса не является чистым поворотом, и $\varrho(0)$ не строго равна I_x. В первом приближении можно записать

$$\varrho(0) = I_x + \frac{a}{\gamma H_1}\,\varrho_2,$$

где ϱ_2 имеет не равные нулю матричные элементы для $\Delta m = \pm 2$, которые после подстановки их в (VII.39) определяют «запрещённые эхо» в моменты времени $t - \tau = {}^3/_2\,\tau$ и $t - \tau = 3\tau$. Амплитуды эха как функции времени пропорциональны

$$\begin{aligned} E_{3/2}(t) &\sim \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{a}{\gamma H_1}\, f(a) \sin\left[4a\left(t - \frac{5}{2}\tau\right)\right] da, \\ E_3(t) &\sim= \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{a}{\gamma H_1}\, f(a) \sin\bigl[2a(t - 4\tau)\bigr]\, da. \end{aligned} \qquad \text{(VII.44)}$$

Из (VII.44) видно, что, поскольку $f(a)$ — чётная функция, форма сигналов эхо будет не колоколообразной, как в случае разрешённых эхо, а скорее напоминает производные этих кривых.

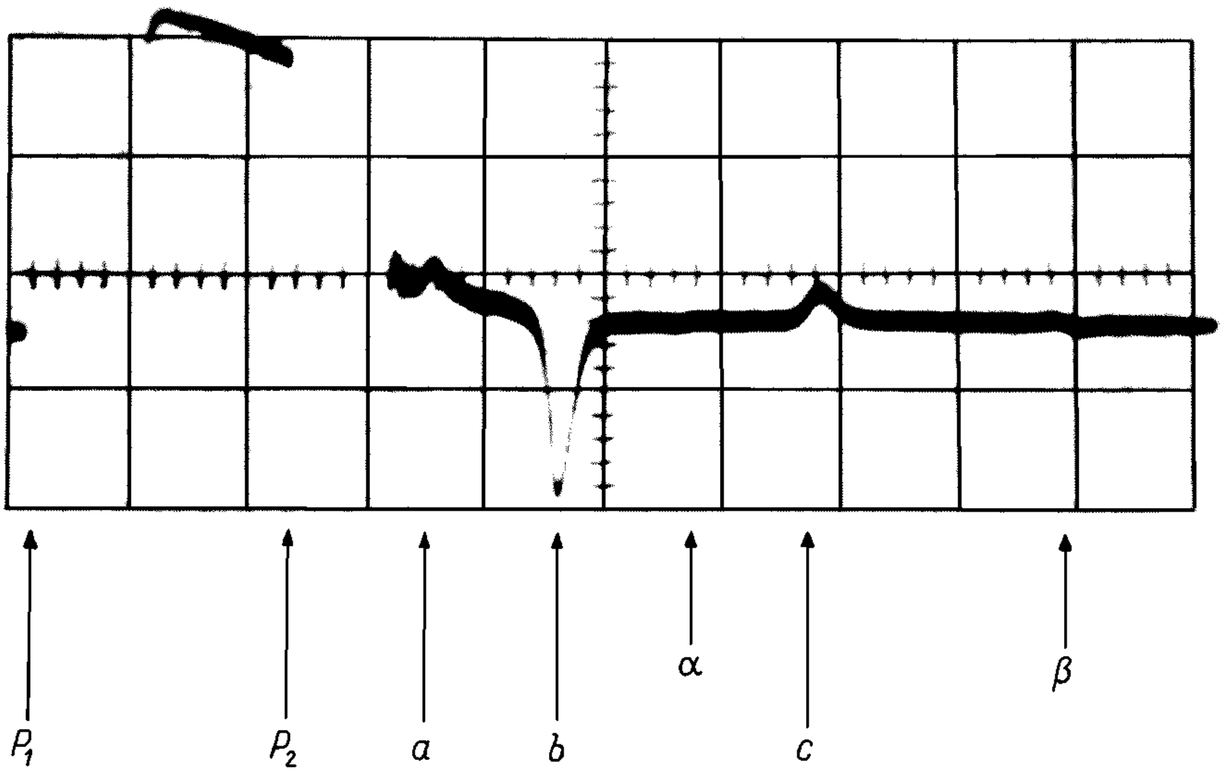
На фиг. 40 [15] изображены пять сигналов эха J^{127}, когда первый импульс был 90°-ным, а второй — 35°-ным. Число, расположение, форма и относительные амплитуды сигналов удовлетворительно согласуются с вышеизложенной теорией. Поскольку время спада $(2\pi\delta)^{-1}$ сигналов, вызванное дипольным уширением, оказалось порядка 1 *мсек*, интервал между импульсами выбирался порядка 125 *мсек*.

На фиг. 41 изображена зависимость обратной ширины сигнала эха E_1 от амплитуды H_1 радиочастотного поля для трёх различных образцов KJ. Поскольку, как видно из (VII.41), форма эха определяется Фурье-преобразованием функции распределения квадрупольных взаимодействий $f(a)$, обратная ширина эха представляет собой меру величины квадрупольных взаимодействий.

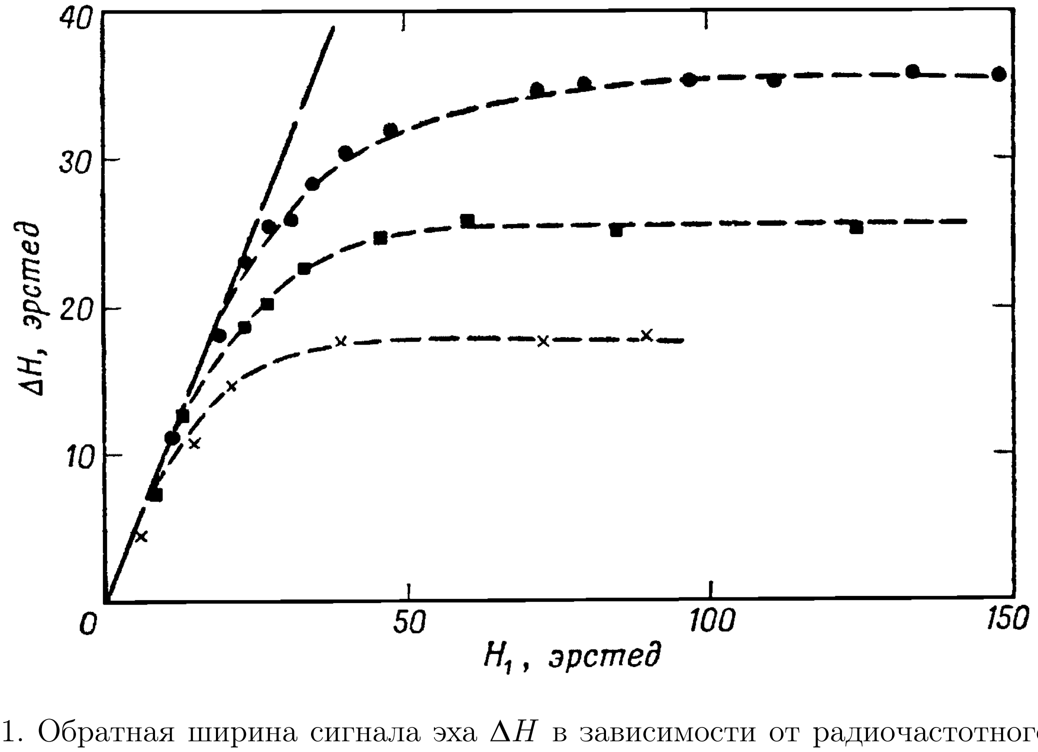
Из кривых фиг. 41 следует, что при малых значениях H_1, обратная ширина не зависит от образца и пропорциональна H_1. Это понятно, так как пока $|\gamma H_1|$ мало по сравнению с шириной распределения частот $(\overline{a^2})^{1/2}$, только часть $|\gamma H_1|/(\overline{a^2})^{1/2}$ спинов, для которых разброс по частотам порядка $|\gamma H_1|$, затрагивается импульсом и даёт вклады в сигнал. С другой стороны, при $|\gamma H_1| \gg (\overline{a^2})^{1/2}$ выявляются существенные особенности распределения $f(a)$. В этом случае метод спинового эха становится мощным орудием изучения напряжений и дефектов в кубических кристаллах. С точки зрения методов измерения крайне необходимо, чтобы импульсы были когерентны между собой, поскольку амплитуды различных эхо когерентно накладываются на всегда существующий не зависящий от времени сигнал $E_0(t)$.

Если вместо сильных радиочастотных полей H_1 применять слабые радиочастотные поля, то будут переворачиваться только те спины, которые находятся в состояниях $\pm{}^1/_2$. Указанная задача может быть рассмотрена путём введения фиктивного спина ${}^1/_2$ (см. гл. II). Как было установлено в гл. II, в случае спина $I = {}^5/_2$ максимальный спадающий хвост должен наблюдаться для 30°-импульса $|\gamma H_1 \Delta t| = \pi/6$, а не для 90°-импульса.

4. Квадрупольное уширение второго порядка в несовершенных кристаллах. По мере того как величина квадрупольных взаимодействий, обусловленных дефектами в кристалле, увеличивается, центральная линия $-{}^1/_2 \leftrightarrow +{}^1/_2$ также начинает изменяться. Из формулы (VII.26), определяющей смещение резонансной частоты



Фиг. 40. Пять сигналов эха от J^{127} в монокристалле йодистого калия. P_1 — 90°-импульс; P_2 — 35°-импульс; *a*, *b*, *c* — разрешённые эхо; α, β — запрещённые эхо. Время записи всей осциллограммы 500 *мксек*.



Фиг. 41. Обратная ширина сигнала эха ΔH в зависимости от радиочастотного поля H_1 (вращающаяся составляющая). В пределе для больших H_1 величина ΔH служит мерой среднего взаимодействия между квадрупольным моментом и случайными градиентами, обусловленными дефектами в кристаллах KJ. • — образец *B*; ■ — образец *A* после дробления; × — образец *A*.

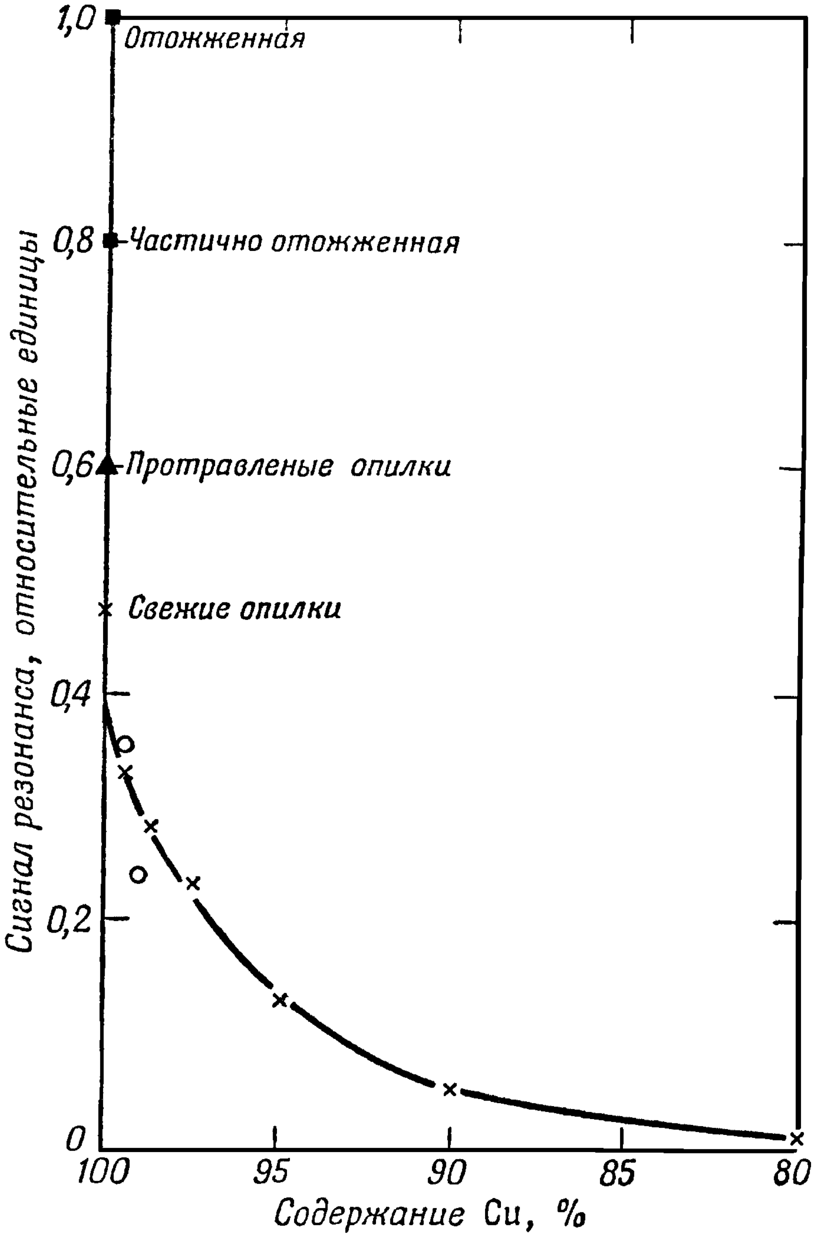
для данного ядра, на которое действует квадрупольный градиент (для простоты принятый симметричным), следует, что резонансная линия должна стать асимметричной, а её центр тяжести будет ниже невозмущённой частоты ν_L. Количественное определение формы линии в зависимости от природы и концентрации дефектов кристаллов весьма затруднительно и неопределённо [9].

Экспериментальное подтверждение существования уширения второго порядка впервые было получено в ионных кристаллах KBr для случая, когда кристаллы были подвергнуты линейному сжатию, приводящему к 22-процентному уменьшению длины вследствие пластической деформации [13]. При этом резонансные линии Br^{79} и Br^{81} расширяются и становятся асимметричными с большей интенсивностью со стороны низких частот. Сжатие также приводит к некоторой асимметрии резонансной линии J^{127} в KJ; при этом её амплитуда уменьшалась на несколько процентов. Упомянутые явления были объяснены; они происходят за счёт увеличения плотности дислокаций, обусловленного сжатием образца.

В окрестности чужеродных атомов, введённых в ионные кристаллы или металлы, возникают большие квадрупольные градиенты. Мы видели раньше, что в холоднообработанной металлической меди могло происходить уменьшение сигнала до 0,4 от величины сигнала, наблюдавшегося в хорошо отожжённом металле. Такое уменьшение сигнала соответствует предположению, что механическое воздействие не влияет на центральный переход $-1/2 \leftrightarrow +1/2$.

Чтобы сделать сигнал меньше 0,4 его максимальной величины (что регистрируется по исчезновению побочных линий), в медь добавлялись цинк и серебро [14]. Кажется довольно странным, что при увеличении концентрации чужеродных атомов симметрия линии меди не нарушается, сама линия не уширяется, а происходит только уменьшение её амплитуды. На фиг. 42 изображён сигнал от Cu^{63} в сплаве как функция концентрации чужеродных атомов Zn и Ag. Объяснение упомянутой особенности сводится к тому, что чужеродные атомы либо существенно влияют на резонанс соседних атомов меди, либо их присутствие совсем не сказывается. Если предположить, что градиент электрического поля, создаваемый чужеродным атомом на расстоянии r, пропорционален r^{-3}, то сдвиг частоты второго порядка центральной линии ядра меди, вызванный примесным атомом, находящимся на этом расстоянии, будет пропорционален r^{-6}. В гранецентрированной кубической решётке отношения величин частотных сдвигов, вызванных примесными атомами, находящимися в положениях первых, вторых и третьих ближайших соседей атома меди, будут относиться как 27 : 3,37 : 1. Тем самым ясно, что это смещение будет значительно больше дипольной ширины, например, для ближайших соседей и будет значительно меньшим для остальных. Если это так, то все атомы меди, которые не имеют атомов примеси среди своих первых ближайших соседей, будут давать в основном несмещённый сигнал, в то время как другие атомы дают вклад за пределами области наблюдения. При малых концентрациях примесей c вероятность того, что атом меди не имеет среди z своих ближайших соседей атомов примеси, будет равна $(1-c)^z$. В этом случае кривая зависимости величины сигнала от $(1-c)$ имела бы наклон в двойном логарифмическом масштабе, равный z. Экспериментальные точки на таком графике действительно ложатся на прямую линию, но её коэффициент наклона стремится к 18, т. е. к сумме чисел первых и вторых ближайших соседей в гранецентрированной решётке. Отсюда следует, что критический радиус, разделяющий примеси, которые приводят к перемещению резонансной частоты из области наблюдения, т. е. из области, лежащей внутри дипольной ширины, проходит между вторыми и третьими ближайшими соседями.

С другой стороны, при изучении сплавов алюминия и цинка (спин Al^{27} равен $5/2$)



Фиг. 42. Величина сигнала магнитного резонанса Cu^{63} в отожжённой и холоднообработанной меди и в сплавах с цинком (×) и серебром (○). Холодная обработка уменьшает вклад переходов $m_I = 3/2 \to 1/2$; $m_I = -1/2 \to -3/2$. Отжиг восстанавливает величину сигнала.

обнаруживается, что при увеличении концентрации цинка величина сигнала от алюминия стремится к предельному значению $9/35$ сигнала в чистом алюминии. Отсюда следует, что деформация, вызванная чужеродным атомом, даже находящимся в непосредственной близости от атома алюминия, не в состоянии привести к заметному смещению частоты центральной линии. По-видимому, в этом сплаве для уширенных побочных линий должен существовать только эффект первого порядка («всё или ничего»). Это кажется непонятным, поскольку смещение частоты как функции расстояния r от атома примеси изменяется по закону r^{-3}, т. е. значительно медленнее, чем для центральной линии. Любое подробное обсуждение перечисленных вопросов обязательно привело бы к необходимости критической проверки существующих методов наблюдения и выделения сигнала из шумов.

§ 4. СЛАБЫЕ МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ

Рассмотрим теперь случай, когда зеемановская энергия ядерного спина составляет небольшую часть его квадрупольной энергии. Вначале рассмотрим важное явление, наблюдаемое в отсутствие внешнего поля, которое получило в литературе название (несовсем правильное, как уже отмечалось в гл. I) чистого квадрупольного резонанса.

а. Спектры в отсутствие поля

Магнитное радиочастотное поле подходящей частоты может вызывать магнитные дипольные переходы между энергетическими уровнями, которые описываются квадрупольным гамильтонианом $\mathscr{H}_Q$, определяемым вторым членом (VII.22),

$$\mathscr{H}_Q = A\left[3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta\left(I_+^2 + I_-^2\right)\right], \tag{VII.45}$$

где

$$A = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}.$$

Компоненты ядерного спина I_Z, I_+, I_- определены по отношению к молекулярной системе отсчёта Σ^P, поэтому положение энергетических уровней и значения резонансных частот не зависят от ориентации кристалла в пространстве. Отсюда следует, что в отсутствие внешнего поля резонанс можно наблюдать (и он действительно наблюдался) как в порошках, так и в монокристаллах. В частности, он наблюдался в металлах, где малая глубина скин-слоя позволяет применять монокристаллические образцы. Энергетические уровни, отвечающие (VII.45), проще всего находятся для случая симметричного градиента поля, когда η равно нулю; они определяются выражением

$$E_m = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left[3m^2 - I(I+1)\right]. \tag{VII.46}$$

Благодаря двойному вырождению уровням $I_Z = \pm m$ соответствует одинаковая энергия. Правило отбора для переходов имеет вид: $|\Delta m| = 1$. Согласно (VII.46), для каждого спина $I = 1$ и $I = 3/2$ существует по единственной резонансной линии, частоты которых соответственно определяются выражениями

$$\nu_1 = \frac{3}{4}\,\frac{e^2qQ}{h}, \qquad \nu_{3/2} = \frac{1}{2}\,\frac{e^2qQ}{h}.$$

Для $I = 2$ существуют две линии, отвечающие переходам $|1| \to 0$ и $|2| \to |1|$ с частотами

$$\nu_2' = \frac{1}{8}\,\frac{e^2qQ}{h}, \qquad \nu_2'' = 3\nu_2'.$$

Для $I = 5/2$ имеются две линии, соответствующие переходам $|3/2| \to |1/2|$ и $|5/2| \to |3/2|$ с частотами

$$\nu_{5/2}' = \frac{3}{20}\,\frac{e^2qQ}{h}, \qquad \nu_{5/2}'' = 2\nu_{5/2}'.$$

Вообще отношение частот двух линий, соответствующих переходам $|m| \to |m| - 1$ и $|m'| \to |m'| - 1$, равно

$$\frac{2|m| - 1}{2|m'| - 1}.$$

Если параметр асимметрии η отличен от нуля, то характер энергетического спектра будет совершенно различным в зависимости от того, будет ли спин целым или полуцелым.

1. Целочисленные спины. Для целочисленных спинов вырождение $\pm m$ уровней, существовавшее в случае аксиальной симметрии, полностью снимается. Чтобы решить секулярное уравнение, соответствующее (VII.45), обратим внимание на то, что асимметричный член $^1\!/_2\,\eta(I_+^2 + I_-^2)$ не связывает чётные состояния $(|m\rangle + |-m\rangle)/\sqrt{2}$ с нечётными $(|m\rangle - |-m\rangle)/\sqrt{2}$. Более того, состояния с одинаковой чётностью связываются только в случае, когда Δm — целое число. Отсюда следует, что секулярный детерминант порядка $(2I+1)$ можно разбить на множители, которым отвечают уравнения низшего порядка. Ясно, что для чётных значений I наивысший порядок будет $1 + I/2$, а для нечётных значений I он будет $(I+1)/2$.

Таким образом, для $I = 1$ из (VII.45) следует, что собственным состояниям $|0\rangle$ и $|\xi_\pm\rangle = (|1\rangle \pm |-1\rangle)/\sqrt{2}$ соответствуют собственные значения энергии

$$E_0 = -\frac{1}{2}\,e^2qQ, \qquad E_{\xi_\pm} = \frac{1}{4}\,e^2qQ(1 \pm \eta).$$

То обстоятельство, что три состояния $|\xi_\pm\rangle$ и $|0\rangle$ представляют собой собственные состояния операторов I_X, I_Y и I_Z с одинаковым равным нулю собственным значением, не имеет никакого значения. В секулярном детерминанте для $I = 2$ и $I = 3$ не существует уравнения выше второго порядка, поэтому собственные значения энергии и собственные состояния можно вычислить точно. Для больших значений целых спинов необходимо численное решение уравнений.

Если η мало и анизотропный член рассматривается в качестве возмущения, то из (VII.45) следует, что для $I > 1$ уровень $m = \pm 1$, вырожденный в случае симметричного градиента, является единственным уровнем, который должен расщепиться в первом приближении.

Наконец, заметим, что когда $\eta \neq 0$, квадрупольный гамильтониан для случая целого спина I формально совпадает с гамильтонианом вращения молекулы типа асимметричного волчка. Эта задача подробно рассмотрена в книге [17]. Существование асимметрии градиента обнаруживается по увеличению числа линий, вызванному снятием вырождения $\pm m$. Например, для спина $I = 1$ в принципе можно было бы наблюдать три линии, соответствующие трём переходам: $|\xi_+\rangle \to |0\rangle$, $|\xi_-\rangle \to |0\rangle$, $|\xi_+\rangle \to |\xi_-\rangle$. Их частоты равны

$$\omega_{XZ} = \frac{3}{4}\,\frac{e^2qQ}{\hbar}\left(1 + \frac{1}{3}\eta\right), \quad \omega_{YZ} = \frac{3}{4}\,\frac{e^2qQ}{\hbar}\left(1 - \frac{1}{3}\eta\right), \quad \omega_{XY} = \frac{e^2qQ}{\hbar}\,\frac{1}{2}\eta. \qquad \text{(VII.47)}$$

Отсутствие симметрии между выражениями (VII.47) обусловливается сделанным нами выбором направления оси Z при определении q и η. Если η мало, частота последней линии значительно меньше частот двух других линий, и её трудно наблюдать. Из измерений двух из трёх частот (VII.47) можно получить как e^2qQ, так и η.

2. Полуцелые спины. В случае полуцелых спинов асимметричный член $^1\!/_2\,\eta(I_+^2 + I_-^2)$ не отвечает снятию двойного вырождения собственных состояний (хотя ясно, что $m = I_Z$ уже не хорошее квантовое число). Это утверждение, являющееся частным следствием общей теоремы Крамерса, можно элементарно объяснить следующим образом:

1. Все матричные элементы $\langle m'|\mathscr{H}_Q|m''\rangle$ равны нулю, если

$$|m' - m''| \neq 0,\ 2.$$

2. Для каждого матричного элемента

$$\langle m'|\mathscr{H}_Q|m''\rangle = \langle -m''|\mathscr{H}_Q|-m'\rangle.$$

3. Если $|\xi\rangle = \sum_m c_m|m\rangle$ — собственное состояние $\mathscr{H}_Q$, то, согласно 1, разность между любыми двумя значениями m в сумме представляет собой *чётное* число.

4. Согласно 2, состояние $|\bar{\xi}\rangle = \sum_m c_m|-m\rangle$ является собственным состоянием $\mathscr{H}_Q$ с той же энергией, что и $|\xi\rangle$. Этот энергетический уровень дважды вырожден только в том случае, если $|\xi\rangle$ и $|\bar{\xi}\rangle$ не совпадают. Вырождение отсутствует для тех $|\xi\rangle$, для которых в разложении $|\xi\rangle$ содержатся как $|m\rangle$, так и $|-m\rangle$. Когда $m-(-m) = 2m$ — нечётное целое число, это невозможно. Состояние $|\bar{\xi}\rangle$ называется сопряжённым $|\xi\rangle$ по Крамерсу.

Итак, для $I = 3/2$, когда $\eta \neq 0$, остаются ещё только два уровня, и наблюдается только одна линия. По резонансной частоте невозможно обнаружить, будет ли градиент симметричным или нет.

Секулярные уравнения порядка $I + 1/2$ для нахождения положения энергетических уровней полуцелого спина в случае асимметричного градиента легко найти из (VII.45). Если ввести обозначения

$$x = \frac{E}{A}, \qquad A = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)},$$

то для $I = 3/2$ секулярное уравнение имеет вид

$$x^2 - 3\eta^2 - 9 = 0. \tag{VII.48}$$

Отсюда единственная резонансная частота равна

$$\nu = \frac{e^2qQ}{2h}\sqrt{1 + \frac{1}{3}\eta^2}.$$

Для $I = 5/2$ найдём секулярное уравнение

$$x^3 - 7(3+\eta^2)x - 20(1-\eta^2) = 0, \tag{VII.48a}$$

где $x = E/2A$.

Ограничиваясь в выражениях для энергии уровней η^2, что допустимо для $\eta < 0{,}1$, найдём

$$E_{\pm 5/2} = A\left(10 + \frac{5}{9}\eta^2\right), \qquad E_{\pm 3/2} = A(-2 + 3\eta^2),$$

$$E_{\pm 1/2} \approx A\left(-8 - \frac{32}{9}\eta^2\right).$$

Символом $E_{\pm 5/2}$ обозначена энергия состояний, которые переходят в состояния с $m = \pm 5/2$, когда $\eta = 0$. В этом случае получаются две частоты переходов

$$\nu'_{5/2} \approx \frac{3e^2qQ}{20h}\left(1 + \frac{59}{54}\eta^2\right), \qquad \nu''_{5/2} \approx \frac{3e^2qQ}{10h}\left(1 - \frac{11}{54}\eta^2\right),$$

для которых

$$\frac{\nu''_{5/2}}{\nu'_{5/2}} \approx 2\left(1 - \frac{35}{27}\eta^2\right).$$

В случае спина $I = 5/2$ асимметрия градиента определяется отношением этих двух частот. Секулярные уравнения для больших спинов, более точные выражения для

энергетических уровней и вычисление относительных интенсивностей различных линий можно найти в работе [10].

С помощью символа $|\pm\widetilde{m}\rangle$ будем обозначать вырожденное множество состояний, которое переходит в $|\pm m\rangle$, когда $\eta = 0$. Если η не мало, m даже приблизительно не является хорошим квантовым числом, и в этом случае в принципе могут наблюдаться дополнительные переходы, запрещённые в случае симметричного градиента (например, $|\widetilde{5/2}\rangle \to |\widetilde{1/2}\rangle$). В последующем мы будем ими пренебрегать.

Частоты квадрупольного резонанса изменяются в очень широких пределах, которые зависят от величины квадрупольного ядерного момента и природы изучаемого соединения. Для ознакомления с имеющимся обширным экспериментальным материалом мы снова отсылаем читателя к работе [10]. Малые квадрупольные расщепления, например, меньшие 1 *МГц*, более удобно изучать в сильных магнитных полях, если в распоряжении экспериментатора имеются монокристаллы. Наибольшими из наблюдавшихся до настоящего времени частот являются частоты для J^{127} в ковалентных соединениях. Так в твёрдом JCl наблюдались значения e^2qQ/h порядка 3000 *МГц* и резонансные частоты порядка 450 и 900 *МГц*. В соединениях уранила существуют даже большие квадрупольные расщепления. Это следует из того, что распределение α-частиц, испускаемых ядрами U^{233}, при 1° K оказывается заметно анизотропным.

б. Зеемановские расщепления квадрупольных уровней

В экспериментах, выполненных в отсутствие поля, можно точно измерить только постоянные e^2qQ и η (последнюю только если $I \neq 3/2$). Чтобы установить ориентацию главных осей тензора градиента электрического поля относительно лабораторной системы координат, необходимо задать в этой системе определённое направление, например помещая образец в магнитное поле H. Взаимодействие H с ядерными магнитными моментами расщепляет или сдвигает квадрупольные энергетические уровни. Величины расщепления или сдвига зависят от ориентации магнитного поля относительно осей кристалла. Это приводит к уширению линий, в случае если используются не монокристаллы. Обычно используются слабые магнитные поля не более 100 *эрстед*. Тогда зеемановская энергия значительно меньше квадрупольной, и можно воспользоваться методом возмущений.

1. Целочисленные спины. Пусть углы θ и φ определяют ориентацию магнитного поля H относительно осей кристаллической системы. Зеемановский гамильтониан тогда имеет вид

$$\mathscr{H}_M = -\gamma\hbar H(I_Z\cos\theta + I_X\sin\theta\cos\varphi + I_Y\sin\theta\sin\varphi). \qquad \text{(VII.49)}$$

Если градиент симметричен, так что I_Z — хорошее квантовое число, то магнитное поле снимает вырождение уровней $I_Z = \pm m$. Расщепление уровней определяется теорией возмущений первого порядка

$$E_{-m} - E_m = 2\gamma\hbar H_m\cos\theta.$$

Эта формула имеет простой вид благодаря тому, что для целого спина $|m-(-m)|$ не менее двух, так что в пределах вырожденного множества состояний $|\pm m\rangle$ гамильтониан $\mathscr{H}_M$ не имеет недиагональных матричных элементов $\langle m|\mathscr{H}_M|-m\rangle$.

Если $\eta \neq 0$, вырождение в отсутствие поля не снимается. Магнитное поле только смещает уровень и не приводит к появлению добавочных линий. Вычисление этих смещений требует знания собственных состояний ξ_i квадрупольного гамильтониана $\mathscr{H}_Q$. Если они известны, то в первом приближении смещения определяются ожидаемыми

значениями $\langle \xi_i | \mathscr{H}_M | \xi_i \rangle$. Если η настолько мало, что анизотропное расщепление сравнимо с зеемановским расщеплением, то такой подход становится непригодным. В этом случае $\mathscr{H}_M$ должен диагонализироваться в пределах почти вырожденного множества двух состояний $|\xi_+\rangle$ и $|\xi_-\rangle$, которое в отсутствие анизотропии переходит в множество $|\pm m\rangle$. Если $m = 1$, то проще исходить из вырожденного множества состояний $|\pm 1\rangle$ и в пределах этого множества диагонализировать сумму

$$-\gamma\hbar(\mathbf{H}\cdot\mathbf{I}) + \frac{1}{2}\,A\eta\big(I_+^2 + I_-^2\big).$$

Таким образом, для спина $I = 1$ секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix} -\gamma\hbar H\cos\theta - x & A\eta \\ A\eta & \gamma\hbar H\cos\theta - x \end{vmatrix} = 0,$$

где x — расстояние от вырожденного уровня, соответствующего состояниям $|\pm 1\rangle$, имеет решение

$$x = \pm\sqrt{\gamma^2\hbar^2H^2\cos^2\theta + A^2\eta^2}.$$

Расщепление (в герцах) равно:

$$\Delta\nu = \frac{2}{h}\sqrt{\gamma^2\hbar^2H^2\cos^2\theta + A^2\eta^2}.$$

Замечательная особенность этого результата состоит в том, что расщепление не зависит от азимутального угла φ магнитного поля.

2. Полуцелые спины. Как уже отмечалось, ядра с полуцелыми спинами более распространены и квадрупольные эффекты для них изучались значительно более полно, чем для ядер с целыми спинами.

Если предположить $\eta = 0$, то для вырожденных состояний $|\pm m\rangle$ те же соображения, что и для случая целых спинов, приводят к следующему выводу: при $m \neq \pm 1/2$ изменения энергии определяются формулой первого порядка теории возмущений

$$E_m = -\gamma\hbar H m\cos\theta.$$

Случай $m = \pm 1/2$ требует специального рассмотрения, так как здесь зеемановский гамильтониан имеет недиагональные матричные элементы для состояний $|\pm 1/2\rangle$. Секулярное уравнение, определяющее изменение энергии, вызванное магнитным полем, можно записать в форме

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2}\,\gamma\hbar H\cos\theta - x & \frac{1}{2}\,\gamma\hbar H\sin\theta\left(I + \frac{1}{2}\right) \\ \frac{1}{2}\,\gamma\hbar H\sin\theta\left(I + \frac{1}{2}\right) & \frac{1}{2}\,\gamma\hbar H\cos\theta - x \end{vmatrix} = 0. \tag{VII.50}$$

Откуда

$$x = \mp\frac{1}{2}\,f\gamma\hbar H\cos\theta,$$

где

$$f = \sqrt{1 + \left(I + \frac{1}{2}\right)^2 \operatorname{tg}^2\theta}. \tag{VII.50a}$$

Собственные состояния $|+\rangle$ и $|-\rangle$, переходящие соответственно в $|+{}^1\!/\!_2\rangle$ и $|-{}^1\!/\!_2\rangle$, когда внешнее поле параллельно оси кристалла, определяются выражениями

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \left|\frac{1}{2}\right\rangle \cos\delta + \left|-\frac{1}{2}\right\rangle \sin\delta, \\ |-\rangle &= -\left|\frac{1}{2}\right\rangle \sin\delta + \left|-\frac{1}{2}\right\rangle \cos\delta, \\ \operatorname{tg}\delta &= \sqrt{\frac{f-1}{f+1}}. \end{aligned} \tag{VII.50б}$$

Резонансный спектр, наблюдаемый в радиочастотном поле, перпендикулярном оси кристалла, содержащий в отсутствие внешнего поля $I - {}^1\!/\!_2$ переходов типа $|m| \to \to |m| - 1$, при наличии магнитного поля видоизменяется следующим образом. Для $|m| > {}^3\!/\!_2$ одиночная линия, наблюдавшаяся в отсутствие поля, расщепляется на две

$$\omega_{\pm|m|} = \frac{3A}{\hbar}\big(2|m| - 1\big) \pm \gamma H \cos\theta.$$

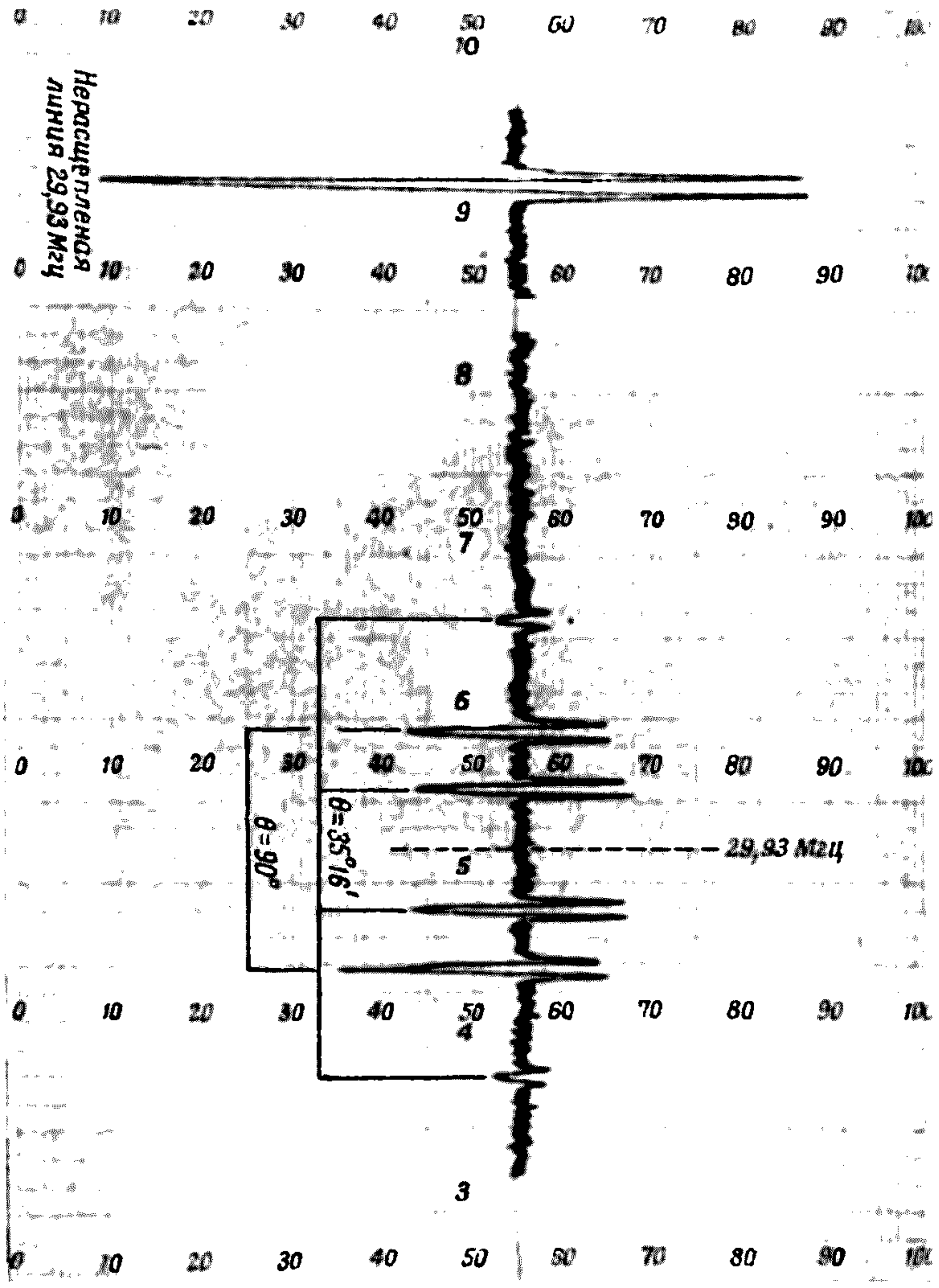
Переходы $\pm{}^3\!/\!_2 \to \pm{}^1\!/\!_2$, приводившие к появлению одиночной линии, заменяются теперь четырьмя переходами

$$\left|\frac{3}{2}\right\rangle \to |+\rangle, \qquad \left|-\frac{3}{2}\right\rangle \to |-\rangle, \qquad \left|\frac{3}{2}\right\rangle \to |-\rangle, \qquad \left|-\frac{3}{2}\right\rangle \to |+\rangle.$$

Первые два перехода приводят к появлению так называемых α-линий, последние два — к β-линиям. Их частоты, вычисленные по (VII.50а), определяются выражениями

$$\begin{aligned} \omega_\alpha &= \frac{6A}{\hbar} - \frac{3-f}{2}\gamma H\cos\theta, \\ \omega_\beta &= \frac{6A}{\hbar} - \frac{3+f}{2}\gamma H\cos\theta, \\ \omega_{\alpha'} &= \frac{6A}{\hbar} + \frac{3-f}{2}\gamma H\cos\theta, \\ \omega_{\beta'} &= \frac{6A}{\hbar} + \frac{3+f}{2}\gamma H\cos\theta. \end{aligned} \tag{VII.51}$$

Интенсивности этих четырёх линий легко вычисляются по матричным элементам $|\langle\pm{}^3\!/\!_2|I_X|\pm\rangle|^2$ и зависят от ориентации магнитного поля. В частности, для $\theta = 0$, $f = 1$, $\delta = 0$, $|\pm\rangle = |\pm{}^1\!/\!_2\rangle$, β-линии исчезают и наблюдается только одна пара линий. Для $\theta = \pi/2$ расщепление уровней $\pm{}^3\!/\!_2$ в первом приближении отсутствует; при этом опять наблюдается только одна пара линий, но вызванная другой причиной. Линии α и β полностью совпадают только в очень слабых полях, при увеличении поля они разделяются. Наконец, α-линии совпадают при $f = 3$, т. е. при $\operatorname{tg}\theta = 4\sqrt{2}/(2I+1)$. В частности, для $I = {}^3\!/\!_2$ совпадение происходит при $\operatorname{tg}\theta = \sqrt{2}$ или $(1 - 3\cos^2\theta) = 0$. Из изучения зависимости частот (VII.51) от ориентации магнитного поля относительно кристалла можно определить направление осей градиента. На фиг. 43 [18] показан спектр, наблюдавшийся для Cl^{35} ($I = {}^3\!/\!_2$) в монокристалле хлората натрия. Единичная ячейка содержит четыре атома хлора, а направления симметричных градиентов электрического поля, которое «чувствуют» атомы хлора, совпадают с направлениями четырёх главных диагоналей куба. Видны нерасщеплённая линия в отсутствие внешнего поля и зеемановский спектр в поле 50 *эрстед*, приложенном вдоль диагонали грани. Угол θ для двух из четырёх главных диагоналей в единичной ячейке равен



Фиг. 43. Квадрупольный резонанс в монокристалле $NaClO_3$ при отсутствии внешнего магнитного поля (сверху) и в поле ~50 *эрстед*, приложенном вдоль оси второго порядка (снизу).

90°, а для двух других — 35°16′. Как и следовало ожидать, для двух атомов хлора, расположенных на первых двух диагоналях, α- и β-линии попарно совпадают, а для двух других атомов — разделяются, так что спектр состоит из шести линий. Они сливаются в три линии, если поле прикладывается вдоль ребра куба, ибо тогда условие $1 - 3\cos^2\theta = 0$ выполняется для всех четырёх атомов хлора единичной ячейки.

Наконец, существует низкочастотный переход $|+\rangle \to |-\rangle$, частота которого равна

$$\omega = f\gamma H\cos\theta = \gamma H\sqrt{\cos^2\theta + \left(I + \frac{1}{2}\right)^2 \sin^2\theta}.$$

Зеемановское расщепление этой линии можно описать гиромагнитным множителем $\gamma'(\theta)$, который равен $\gamma(I + {}^1\!/\!_2)$ для $\theta = \pi/2$.

В случае асимметричного градиента вычисление спектра довольно сложно, и мы ограничимся только указанием на метод расчёта, снова воспользовавшись результатами работы [10].

Пусть состояние $|\xi\rangle = \sum\limits_m c_m|m\rangle$ и сопряжённое ему, по Крамерсу, состояние $|\bar{\xi}\rangle = \sum\limits_m c_m|-m\rangle$ будут двумя собственными состояниями, соответствующими дважды вырожденному энергетическому уровню $\mathscr{H}_Q$. Для вычисления амплитуд c_m необходимо решить секулярное уравнение, подобное (VII.48) или (VII.48а); оно может быть точно проведено только для случая $I = {}^3\!/\!_2$. При малых значениях η можно воспользоваться методом возмущений. Зеемановское расщепление находится путём диагонализации зеемановского гамильтониана (VII.49) в пределах этого множества состояний. Матричные элементы оператора $\mathscr{H}_M$ имеют вид

$$\begin{gathered}\langle\xi|\mathscr{H}_M|\xi\rangle = -\langle\bar{\xi}|\mathscr{H}_M|\bar{\xi}\rangle = -\frac{1}{2}\,\gamma\hbar H a\cos\theta,\\ \langle\xi|\mathscr{H}_M|\bar{\xi}\rangle = \langle\bar{\xi}|\mathscr{H}_M|\xi\rangle^* = \frac{1}{2}\,\gamma\hbar H\sin\theta(be^{i\varphi} + ce^{-i\varphi}),\end{gathered} \tag{VII.52}$$

где постоянные a, b, c, вычисленные по амплитудам c_m, являются функциями параметра асимметрии η. С помощью (VII.52) для смещения зеемановских энергетических уровней находим

$$x = \pm\frac{1}{2}\,\gamma\hbar H\sqrt{a^2\cos^2\theta + \sin^2\theta\big(b^2 + c^2 + 2bc\cos 2\varphi\big)}. \tag{VII.52a}$$

Если η не очень мало, то для переходов между состояниями, подобными $|\pm {}^5\!/\!_2\rangle$ и $|\pm {}^3\!/\!_2\rangle$ и т. д., как в аксиальном случае, вместо одной линии будут наблюдаться две пары линий.

в. Нестационарные методы

Квадрупольные уровни в слабом поле или при отсутствии магнитного поля исследовались с помощью импульсной методики [19] аналогично тому, как это делалось при изучении зеемановского резонанса методом свободной прецессии или спинового эха.

Подробное рассмотрение этих вопросов требует много места, поэтому здесь будут изложены только основные положения. Будем предполагать, что градиент поля симметричен, а спины полуцелые.

1. Нестационарная намагниченность в отсутствие поля. Гамильтониан для случая, когда радиочастотное магнитное поле прикладывается под прямым углом к оси кристалла, определяется выражением

$$\mathscr{H} = A\big[3I_z^2 - I(I+1)\big] - 2\gamma H_1 I_x\cos\omega t. \tag{VII.53}$$

Будем считать, что частота радиочастотного поля равна частоте квадрупольного перехода

$$\omega_0 = \frac{1}{\hbar}(E_{\pm m} - E_{\pm(m-1)}) = \frac{3A}{\hbar}(2m-1). \tag{VII.54}$$

В гл. II показано, что, когда резонансное радиочастотное возмущение частоты $\omega = (E_a - E_b)/\hbar$ связывает два состояния системы $|a\rangle$ и $|b\rangle$, остальные энергетические уровни системы можно не рассматривать и описывать её поведение (как стационарное, так и нестационарное) при помощи фиктивного спина $^1/_2$, находящегося в соответствующем фиктивном поле $\mathbf{H}'$.

В рассматриваемой задаче, несмотря на двойное квадрупольное вырождение, для состояний $|m\rangle$, $|m-1\rangle$, возбуждаемых только одной (вращающейся) составляющей линейно-поляризованного радиочастотного поля, можно ввести фиктивный спин $\mathbf{s}'$, а для состояний $|-m\rangle$, $|-(m-1)\rangle$ — второй фиктивный спин $\mathbf{s}''$. Это можно сделать потому, что радиочастотное поле не связывает указанные пары состояний.

Рассмотрим первый фиктивный спин $\mathbf{s}'$. В соответствии с гл. II отождествим состояния $|m\rangle$ и $|m-1\rangle$ с собственными состояниями $|+{}^1/_2\rangle$ и $|-{}^1/_2\rangle$ составляющей s'_ζ фиктивного спина $\mathbf{s}'$. Фиктивное магнитное поле $\mathbf{H}'$ представляет собой сумму постоянного поля H'_ζ и поперечного вращающегося поля H'_1. Если приписать фиктивному спину $\mathbf{s}'$ гиромагнитный множитель γ действительного спина $\mathbf{I}$, то компоненты $\mathbf{H}'$ даются выражениями

$$\begin{gathered} H'_\zeta = -\frac{E_m - E_{m-1}}{\hbar\gamma} = -\frac{\omega_0}{\gamma}, \\ \left\langle \frac{1}{2} \middle| H'_1 s'_\zeta \middle| -\frac{1}{2} \right\rangle = \langle m|H_1 I_x|m-1\rangle, \end{gathered} \tag{VII.55}$$

или

$$H'_1 = \alpha H_1,$$

где

$$\alpha = \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} \qquad (\sqrt{3} \text{ для } I = {}^3/_2).$$

Матрицу плотности для множества состояний $|m\rangle$, $|m-1\rangle$ можно представить в виде

$$\varrho = (\mathbf{m}' \cdot \mathbf{s}') + \text{const}, \tag{VII.56}$$

где $\mathbf{m}'$ — c-вектор, который, как было показано в гл. II, удовлетворяет хорошо известному уравнению движения классического магнитного момента в фиктивном поле $\mathbf{H}'$

$$\frac{d\mathbf{m}'}{dt} = \gamma[\mathbf{m}' \times \mathbf{H}']. \tag{VII.57}$$

Составляющие I_x, I_y, I_z спина $\mathbf{I}$ связаны с составляющими фиктивного спина $\mathbf{s}'$ в пределах множества состояний $|m\rangle$, $|m-1\rangle$ соотношениями

$$I_x = \alpha s'_\xi, \qquad I_y = \alpha s'_\eta, \qquad I_z = s'_\zeta, \tag{VII.58}$$

и их ожидаемые значения в соответствии с (VII.56) и (VII.58) определяются выражениями

$$\langle I_x\rangle = \operatorname{Sp}\varrho I_x = \frac{1}{2}\,\alpha m'_\xi, \qquad \langle I_y\rangle = \frac{1}{2}\,\alpha m'_\eta, \qquad \langle I_z\rangle = \frac{1}{2}\,m'_\zeta. \tag{VII.59}$$

Задача вычисления намагниченности, вызванной любой комбинацией импульсов радиочастотного поля, по существу решена.

Импульсы радиочастотного поля H_1 переводятся в импульсы фиктивного радиочастотного поля H_1', характер движения вектора $\mathbf{m}'$ сразу находится из (VII.57); после этого намагниченность $\mathbf{M} = N\gamma\hbar\langle\mathbf{I}\rangle$ получается из (VII.59). В действительности же описанным способом находится только часть $\mathbf{M}'$, которая соответствует состояниям $|m\rangle$, $|m-1\rangle$. К ней должна добавляться часть $\mathbf{M}''$, которую можно вычислить, зная c-вектор $\mathbf{m}''$, связанный со вторым спином $\mathbf{s}''$.

Итак, из (VII.57) следует, что через t *сек* после окончания действия импульса очень короткой длительности t_w имеем

$$m_\xi' = m_0' \sin(\gamma H_1' t_w) \sin \omega_0 t, \qquad m_\eta' = m_0' \sin(\gamma H_1' t_w) \cos \omega_0 t, \\ m_\zeta' = m_0' \cos(\gamma H_1' t_w), \tag{VII.60}$$

где m_0' — значение m_ζ' для $t = 0$ — представляет собой, согласно (VII.56), разность населённостей состояний $|m\rangle$ и $|m-1\rangle$, находящихся в тепловом равновесии при $t = 0$, и поэтому равную $\hbar\omega_0/(2I+1)kT$. Из (VII.55) и (VII.59) находим составляющие намагниченности

$$M_x' = \frac{N\gamma\hbar^2\omega_0}{2(2I+1)kT}\, \alpha \sin(\alpha\gamma H_1 t_w) \sin \omega_0 t, \\ M_y' = \frac{N\gamma\hbar^2\omega_0}{2(2I+1)kT}\, \alpha \sin(\alpha\gamma H_1 t_w) \cos \omega_0 t, \\ M_z' = \frac{N\gamma\hbar^2\omega_0}{2(2I+1)kT} \cos(\alpha\gamma H_1 t_w). \tag{VII.61}$$

Сюда должны добавляться значения, обусловленные радиочастотным возбуждением состояний $|-m\rangle$, $|-(m-1)\rangle$ и вычисленные при помощи спина $\mathbf{s}''$ и вектора $\mathbf{m}''$. Можно приписать спину $\mathbf{s}''$ такой же гиромагнитный множитель γ, как и спину $\mathbf{s}'$ (и $\mathbf{I}$), и сохранить в пределах множества состояний $|-m\rangle$, $|-(m-1)\rangle$ соотношения, аналогичные (VII.59) (с $\mathbf{m}'$, заменённым на $\mathbf{m}''$), если отождествить состояние $|+1/2\rangle$ спина $\mathbf{s}_\zeta''$ с состоянием $|-(m-1)\rangle$ и состояние $|-1/2\rangle$ с $|-m\rangle$. Отсюда следует, что $H_\zeta'' = -H_\zeta'$, и фиктивная ларморовская частота спина $\mathbf{s}''$ противоположна по знаку ларморовской частоте спина $\mathbf{s}'$. Вклад $\mathbf{M}''$ от состояний $|-m\rangle$, $|-(m-1)\rangle$ в намагниченность сразу же получается из (VII.61) путём замены ω_0 на $-\omega_0$, откуда

$$M_x'' = M_x', \qquad M_y'' = -M_y', \qquad M_z'' = -M_z',$$

и общая намагниченность равна

$$M_x(t) = \frac{N\gamma\hbar^2\omega_0}{(2I+1)kT}\, \alpha \sin(\alpha\gamma H_1 t_w) \sin \omega_0 t, \\ M_y(t) = M_z(t) = 0. \tag{VII.62}$$

Динамическая намагниченность, вызванная импульсом линейно-поляризованного радиочастотного поля, также линейно поляризована в том же направлении (в отличие от случая зеемановского резонанса). К этому следовало бы добавить, что намагниченности $\mathbf{M}'$ и $\mathbf{M}''$, которые вместе составляют вектор $\mathbf{M}$, не представляют собой просто математические фикции. Их можно наблюдать раздельно, если использовать вращающееся в нужную сторону поле (созданное, например, двумя перпендикулярными катушками, фазы токов в которых сдвинуты на 90°) вместо линейного радиочастотного поля.

Все особенности нестационарной намагниченности можно предсказать на основании равенств (VII.61) и (VII.62). Импульс, эквивалентный 90°-ному, который создаёт максимальную поперечную намагниченность, имеет длительность t_w, определяемую выражениями

$$\alpha\gamma H_1 t_w = \frac{\pi}{2},$$

или для $I = 3/2$

$$\alpha\gamma H_1 t_w = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}.$$

180°-импульс, который обращает поперечную намагниченность, имеет вдвое большую длительность. Затухание сигналов (обусловленное распределением псевдоларморовских частот, вызванным, например, нерегулярностями квадрупольного взаимодействия A), дефокусирующее действие «180°-импульса», приложенного в момент времени τ, и появление сигнала эха в момент 2τ сразу становятся понятными на языке прецессирующих векторов $\mathbf{m}'$ и $\mathbf{m}''$. Такие эха наблюдались в хлорате и бромате натрия [19]. Стоит отметить, что вышеизложенное представление можно применить также и в случае, когда градиенты симметричны. Пусть, например, $|\pm\widetilde{3/2}\rangle$ и $|\pm\widetilde{1/2}\rangle$ — собственные состояния, соответствующие двум вырожденным уровням спина $I = 3/2$ в случае асимметричного градиента. Если к системе прикладывается радиочастотное поле $2H_1(pI_x + qI_y + rI_z)\cos\omega t$, то всегда можно заменить состояния $|\pm\widetilde{3/2}\rangle$ линейной комбинацией этих состояний $|\pm\widetilde{\widetilde{3/2}}\rangle$, и аналогично — состояния $|\pm\widetilde{1/2}\rangle$ двумя состояниями $|\pm\widetilde{\widetilde{1/2}}\rangle$; при этом радиочастотный гамильтониан не имеет отличных от нуля матричных элементов ни для переходов между состояниями $|\widetilde{\widetilde{3/2}}\rangle$ и $|-\widetilde{\widetilde{1/2}}\rangle$, ни для переходов между $|-\widetilde{\widetilde{3/2}}\rangle$ и $|\widetilde{\widetilde{1/2}}\rangle$. После этого анализ производится, как и в случае симметричного градиента, путём введения фиктивного спина $\mathbf{s}'$ для состояний $|\widetilde{\widetilde{3/2}}\rangle$, $|\widetilde{\widetilde{1/2}}\rangle$ и $\mathbf{s}''$ для состояний $|-\widetilde{\widetilde{3/2}}\rangle$, $|-\widetilde{\widetilde{1/2}}\rangle$.

2. Нестационарная намагниченность в слабом магнитном поле $\boldsymbol{H_0}$. Предыдущие рассуждения должны быть видоизменены, если магнитное поле снимает вырождение квадрупольных уровней. Рассмотрим кратко несколько случаев (в порядке возрастания сложности).

1) Если $m > 3/2$, то собственные состояния гамильтониана $\mathscr{H}_Q - \gamma\hbar(\mathbf{H}\cdot\mathbf{I})$ такие же, как и в отсутствие магнитного поля, и анализ посредством фиктивных спинов $\mathbf{s}'$ и $\mathbf{s}''$ ещё возможен. Единственное отличие будет состоять в том, что обе намагниченности $\mathbf{M}'$ и $\mathbf{M}''$ теперь прецессируют в противоположных направлениях с частотами, которые отличаются на $2\gamma H_0\cos\theta$, где θ — угол между внешним полем и осью кристалла. Если амплитуда H_1 радиочастотного поля значительно меньше H_0, то может возникнуть или $\mathbf{M}'$, или $\mathbf{M}''$, и движение вектора намагниченности представляет собой простую прецессию. Если $H_1 \gg H_0$, то одновременно могут возникать как $\mathbf{M}'$, так и $\mathbf{M}''$. При этом по $M_x(t)$ (или $M_y(t)$, которая теперь не равна нулю) будут наблюдаться биения между $\mathbf{M}'$ и $\mathbf{M}''$ с частотой $2\gamma H_0\cos\theta$.

2) Если $m = 3/2$, задача усложняется, ибо собственные состояния $|\pm 1/2\rangle$ спина I_z заменяются состояниями $|\pm m\rangle$ согласно (VII.50б). Если $H_1 \ll H_0$, то возбуждается только один из четырёх переходов α, α', β, β' с частотами, определяемыми выражением (VII.51), и ещё допустимо описание с помощью фиктивного спина $1/2$.

Используя (VII.50б), легко найти, что после импульса длительностью t_w амплитуда

прецессирующей намагниченности, например, для перехода α будет равна

$$M_{\perp} = \frac{N\gamma\hbar^2\omega_\alpha}{2(2I+1)kT}\sqrt{I(I+1)-\frac{3}{4}}\cos\delta\sin\left(\cos\delta\sqrt{I(I+1)-\frac{3}{4}}\,\gamma H_1 t_w\right),$$

где δ и ω_α находятся из выражений (VII.50б) и (VII.51).

Если же амплитуда радиочастотного поля $H_1 \gg H_0$ и все четыре перехода α, α', β, β' возбуждаются одновременно, то анализ с помощью фиктивного спина $1/2$ невозможен. В этом случае должен применяться общий формализм, подобный изложенному в разделе Б, § 3. Анализ этой задачи, хотя в принципе и прост, но он слишком длинен, чтобы его здесь рассматривать.

ДОПОЛНЕНИЕ

§ 5. ЗНАК КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В гл. III было показано, что в эксперименте со скрещенными катушками можно определить знак ядерного гиромагнитного отношения γ. Естественно возникает вопрос, можно ли измерить в опытах по ядерному магнитному резонансу знак квадрупольного взаимодействия eqQ? Обычно, если не величину, то знак $eq = \partial^2 V/\partial^2 z$ можно уверенно определить, поэтому знание знака qQ равносильно знанию знака самого Q, что само по себе представляет интерес для ядерной физики.

Ясно, что такое определение возможно только при очень низких температурах, когда больцмановская экспонента $\exp(-h\nu/kT)$ заметно отклоняется от своего первого приближения $1-h\nu/kT$. Например, если $h\nu \gg kT$, то для спина $I = 5/2$ интенсивность перехода $|\pm 5/2\rangle \to |\pm 3/2\rangle$ будет либо значительно больше, либо значительно меньше интенсивности перехода с половинной частотой $|\pm 3/2\rangle \to |\pm 1/2\rangle$ в зависимости от того, положительно или отрицательно qQ. С другой стороны, при комнатной температуре, под которой мы понимаем температуру, когда $\exp(-h\nu/kT)$ неотличима от $1-h\nu/kT$, знак квадрупольного взаимодействия не может быть определён при помощи эксперимента по ядерному магнитному резонансу. Этот вывод справедлив для любого вида магнитного поля, приложенного к образцу: постоянного или радиочастотного, нестационарного или стационарного, линейно-поляризованного или поляризованного по кругу. Общее доказательство сделанного утверждения даётся ниже.

Пусть $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)$ — гамильтониан спиновой системы, где

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_Q - \gamma\hbar(\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{I}),$$

а

$$\mathcal{H}_1(t) = -\gamma\hbar\big(\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_1(t)\big)$$

описывает взаимодействие спина с зависящими от времени магнитными полями, приложенными в момент $t = 0$, когда система спинов находится в тепловом равновесии. Сигнал ядерного резонанса пропорционален $d\mathbf{M}/dt$

$$\mathbf{M} = N\gamma\hbar\langle\mathbf{I}\rangle = N\gamma\hbar\,\mathrm{Sp}\,\varrho\mathbf{I},$$

где

$$\varrho = \frac{1+\sigma}{2I+1}$$

представляет собой матрицу плотности системы спинов. Предположение о комнатной температуре соответствует записи равновесной матрицы плотности в виде

$$\varrho_0 = \varrho(0) = \frac{1+\sigma_0}{2I+1} = \frac{1-\mathscr{H}_0/kT}{2I+1}. \tag{VII.63}$$

Пусть $\mathscr{H}^+$, $\mathscr{H}_0^+$, σ^+, σ_0^+ и т. д. будут величинами, которые соответствуют данному знаку qQ, а $\mathscr{H}^-$ и т. д. — величинами, соответствующими обратному знаку. Покажем, что $\mathbf{M}$ не зависит от знака. Из вида $\mathscr{H}$ и записи (VII.63) следует

$$\mathscr{H}^+(\mathbf{I}, t) = -\mathscr{H}^-(-\mathbf{I}, t), \qquad \sigma_0^+(\mathbf{I}) = -\sigma_0^-(-\mathbf{I}). \tag{VII.64}$$

Величина $\sigma^+(t)$ представляет собой решение уравнения

$$\begin{gathered} i\,\frac{d\sigma^+}{dt} = -\big[\mathscr{H}^+(\mathbf{I}, t), \sigma^+\big] \\ \text{при}\quad \sigma^+(0) = -\frac{1}{2I+1}\,\frac{\mathscr{H}_0^+(\mathbf{I})}{kT}. \end{gathered} \tag{VII.65}$$

Аналогично, σ^- подчиняется уравнению

$$\begin{gathered} i\,\frac{d\sigma^-}{dt} = -\big[\mathscr{H}^-(\mathbf{I}, t), \sigma^-\big] \\ \text{при}\quad \sigma^-(0) = -\frac{1}{2I+1}\,\frac{\mathscr{H}_0^-(\mathbf{I})}{kT}. \end{gathered} \tag{VII.66}$$

Уравнение (VII.66) в соответствии с (VII.64) можно переписать в виде

$$\begin{gathered} i\,\frac{d\sigma^-}{dt} = \big[\mathscr{H}^+(-\mathbf{I}, t), \sigma^-\big] \\ \text{при}\quad \sigma^-(0) = \frac{1}{2I+1}\,\frac{\mathscr{H}_0^+(-\mathbf{I})}{kT}. \end{gathered} \tag{VII.66a}$$

Пусть $\sigma^+(t) = f(\mathbf{I}, t)$ будет решением (VII.65). Введём новую совокупность переменных I'_x, I'_y, I'_z с $\mathbf{I}' = -\mathbf{I}$. Они отличаются от I_x, I_y, I_z знаком перестановочных соотношений

$$[I'_x, I'_y] = -iI'_z \quad \text{вместо} \quad [I_x, I_y] = iI_z.$$

Если обозначить в (VII.66a) $i' = -\sqrt{-1} = -i$, то для σ^- получим

$$i'\,\frac{d\sigma^-}{dt} = -\big[\mathscr{H}^+(\mathbf{I}', t), \sigma^-\big], \qquad \sigma^-(0) = \frac{1}{2I+1}\,\frac{\mathscr{H}_0^+(\mathbf{I}')}{kT}. \tag{VII.67}$$

Решение уравнения (VII.67) очевидно из сравнения с (VII.65)

$$\sigma^- = -f(\mathbf{I}', t).$$

Отсюда получаем

$$\mathbf{M}^-(t) = \operatorname{Sp}\sigma^-\mathbf{I} = \operatorname{Sp}\big\{f(\mathbf{I}', t)\mathbf{I}'\big\} = \operatorname{Sp}\big\{f(\mathbf{I}, t)\mathbf{I}\big\} = \mathbf{M}^+(t). \tag{VII.68}$$

ГЛАВА VIII

ТЕПЛОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКОСТЯХ И ГАЗАХ

A. ВВЕДЕНИЕ

§ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ С ПОЛЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ

В этой главе рассмотрены элементарные процессы, которые обеспечивают связь системы ядерных спинов с окружающей средой или «решёткой», и изложены основные методы вычисления времён спин-решёточной релаксации T_1.

Отличительная особенность рассматриваемой задачи заключается в малой величине взаимодействий ядерных спинов с окружающей средой; как следствие в ряде случаев имеют место большие значения времён релаксации. Экспериментально наблюдаемые значения времён ядерной релаксации зависят от величины ядерных моментов, природы образца, его температуры и изменяются примерно в пределах от 10^{-5} до 10^{5} *сек*. Это весьма большие промежутки времени по временной шкале для тех явлений, которые обычно встречаются в атомной и ядерной физике. Однако в дальнейшем будет показано, что эти промежутки времени не превышают теоретически ожидаемых и что большинство возможных релаксационных механизмов приводят даже к ещё большим значениям времён релаксации.

Рассмотрим прежде всего вероятность W спонтанного перехода в единицу времени ядерного спина $^1/_2$ с магнитным моментом $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I}$, находящегося в постоянном магнитном поле H_0, из верхнего энергетического состояния в нижнее, который сопровождается испусканием фотона с энергией $\hbar\omega = \gamma\hbar H_0$. Эта вероятность определяется хорошо известной формулой для магнитного дипольного излучения в свободном пространстве:

$$W = \frac{4}{3}\frac{1}{\hbar}\frac{(2\pi)^3}{\lambda^3}\left[\left|\langle+|\mu_x|-\rangle\right|^2 + \left|\langle+|\mu_y|-\rangle\right|^2\right] = \frac{16\pi^3}{3}\frac{\gamma^2\hbar}{\lambda^3}, \qquad \text{(VIII.1)}$$

где $\lambda = 2\pi c/\omega$ — длина волны испускаемого фотона. Для протона в магнитном поле 7500 *эрстед*, т. е. для ларморовской частоты $\omega/2\pi = 30$ *МГц*, из выражения (VIII.1) следует, что

$$W \approx 10^{-25}\ \textit{сек}^{-1}.$$

Таким образом, связь ядерных спинов с полем излучения должна быть пренебрежимо мала. Однако необходимо помнить, что вероятность спонтанного перехода системы, взаимодействующей с электромагнитным излучением, определяется только при условии, что в окружающем систему пространстве нет фотонов. Наряду с этим существует также добавочная вероятность перехода nW, обусловленная индуцированным испусканием (или поглощением, если система находится в нижнем состоянии), где n — число фотонов рассматриваемой частоты, приходящихся на каждый тип колебания поля излучения. В свободном пространстве энергия единицы объёма части поля излучения, поляризованного под прямым углом к приложенному постоянному полю $E_F^{\perp}(\nu)$, которая приходится на единицу частотного интервала, связана с числом

фотонов $n(\nu)$ выражением

$$E_F^{\perp}(\nu) = n(\nu)\frac{8\pi h}{\lambda^3}\,\frac{2}{3}, \tag{VIII.2}$$

где индекс F обозначает, что энергия $E_F^{\perp}(\nu)$ относится к свободному пространству. Для катушки или резонатора с объёмом V и добротностью Q, настроенной на частоту ν_0, зависимость плотности энергии E_R от частоты описывается функцией Лоренца, полуширина на половине высоты для которой равна $\nu_0/2Q$. Она должна быть нормирована так, чтобы

$$V\int E_R(\nu)\,d\nu = n(\nu_0)h\nu_0,$$

и поэтому имеет вид

$$E_R(\nu) = \frac{1}{\pi}\,\frac{\nu_0}{2Q}\,\frac{n(\nu_0)h\nu_0}{(\nu-\nu_0)^2 + (\nu_0/2Q)^2}\,\frac{1}{V}. \tag{VIII.3}$$

Отсюда

$$E_R(\nu_0) = \frac{1}{\pi}\,\frac{2Qn(\nu_0)h}{V} \tag{VIII.4}$$

и

$$\frac{E_R(\nu_0)}{E_F^{\perp}(\nu_0)} = \frac{1}{4\pi^2}\,\frac{3}{2}\,\frac{Q\lambda^3}{V}. \tag{VIII.5}$$

Коэффициент усиления (VIII.5) может быть очень большим числом; так, для $Q = 100$, $V = 1$ *см*^{3}, $\lambda = 10^3$ *см* ($\nu = 30$ *МГц*) он равен $4 \cdot 10^9$.

Если поле излучения, окружающее образец, находится в тепловом равновесии при температуре T, то число фотонов n определяется формулой Планка $n = [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$, которую можно заменить первым членом разложения её в ряд $(kT/h\nu)$, поскольку в ядерном магнетизме $h\nu/kT$ всегда очень мало (10^{-6} для $\nu = 30$ *МГц* при комнатной температуре). Вероятность перехода с индуцированным испусканием или поглощением при этих условиях равна

$$W_1 = \frac{kT}{h\nu}\,\frac{3}{2}\,\frac{1}{4\pi^2}\,\frac{Q\lambda^3}{V}\,\frac{16\pi^3\gamma^2\hbar}{3\lambda^3} = 2\pi Q\,\frac{kT}{h\nu}\,\frac{1}{\hbar}\,\frac{\gamma^2\hbar^2}{V}. \tag{VIII.6}$$

Для предыдущего примера (протоны в поле 7500 *эрстед*, $Q = 100$, $V = 1$*см*^{3}, $T = 300^\circ$ K) из (VIII.6) получим $W \sim 10^{-10}$ *сек*$^{-1}$.

Легко показать, что *некогерентное* взаимодействие ядерных спинов с полем излучения в тепловом равновесии представляет собой один из механизмов тепловой релаксации ядер, хотя и чрезвычайно слабый. Для спина, взаимодействующего с таким полем, вероятность потери энергии при переходе из верхнего состояния $|a\rangle$ в нижнее состояние $|b\rangle$ путём испускания фотона больше вероятности обратного перехода в отношении

$$\frac{W_{a\to b}}{W_{b\to a}} = \frac{\text{Испускание}}{\text{Поглощение}} = \frac{n+1}{n} = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right). \tag{VIII.7}$$

Условие равновесия для ансамбля спинов, уровни которого имеют населённости N_a и N_b, будет следующим: $N_aW_{a\to b} = N_bW_{b\to a}$. Согласно (VIII.7), это приводит к больцмановскому равновесному распределению

$$\frac{N_a}{N_b} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right).$$

Проведённое выше обсуждение носит чисто академический характер не только потому, что величина W_1, определённая формулой (VIII.6), чрезвычайно мала, но также и потому, что предположение о *некогерентной* связи между *невзаимодействующими* спинами и полями излучения несправедливо, когда спины находятся друг от друга на расстояниях, меньших длины волны.

Для макроскопического образца поле излучения требуемой длины волны независимо от того, будет ли его источник тепловым или нет, одинаково в пределах большого числа спинов и в соответствии с основным уравнением $d\mathbf{M}/dt = \gamma[\mathbf{M}\times\mathbf{H}]$ не может ни изменить величины намагниченности $\mathbf{M}$, ни привести к появлению конечного её значения, если образец вначале находился в неполяризованном состоянии. Это не должно быть истолковано в том смысле, что в отсутствие внешнего радиочастотного поля связь ядерных спинов макроскопического образца с полем излучения всегда пренебрежимо мала. Сама возможность обнаружения свободной прецессии ядерных спинов, соответствующее радиационное затухание, существование генераторов или мазеров, основанных на явлении ядерной прецессии, говорят об обратном. Однако все перечисленные явления связаны с когерентным излучением, когда существует определённое соотношение между фазами волновых функций, описывающих отдельные спины, и, как показано в гл. III, эти явления могут только приводить к изменению ориентации, а не величины ядерной намагниченности образца и поэтому не могут рассматриваться в качестве механизмов релаксации, способных привести систему спинов в равновесие при конечной температуре. Поскольку связь с полем излучения не может обеспечить релаксационный механизм, обратимся к связи системы спинов с другой материальной системой, а именно «решёткой».

§ 2. СВЯЗЬ СИСТЕМЫ СПИНОВ С РЕШЁТКОЙ

Связь системы спинов с решёткой может быть описана двумя различными способами. В первом из них решётку рассматривают как квантовомеханическую систему, обладающую энергетическими уровнями, которые, однако, вследствие большого числа степеней свободы системы (решётки) образуют квазинепрерывный спектр. Гамильтониан взаимодействия $\hbar\mathscr{H}_1$ между решёткой и спинами имеет отличные от нуля матричные элементы $\langle f,\, s|\hbar\mathscr{H}|f',\, s'\rangle$, соответствующие переходам, переводящим решётку из состояния $|f\rangle$ в состояние $|f'\rangle$, а систему спинов из состояния $|s\rangle$ в состояние $|s'\rangle$. Закон сохранения энергии требует выполнения равенства

$$E_f + E_s = E_{f'} + E_{s'}.$$

Такой способ описания решётки основывается на двух основных положениях:

1) Предполагается, что сама решётка находится в тепловом равновесии. Это предположение эквивалентно следующим двум: а) состояние решётки является не чистым состоянием $|f\rangle$ с определённой энергией и даже не суперпозицией таких состояний $\sum\limits_f C_f|f\rangle$, а статистической смесью, определяемой вероятностями P_f нахождения решётки в состояниях $|f\rangle$; б) вероятности P_f пропорциональны факторам Больцмана

$$\exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right).$$

2) Предполагается, что теплоёмкость решётки бесконечна. Это эквивалентно предположению, что обмен энергией между решёткой и спинами не изменяет вероятностей P_f (такое предположение не всегда оправдывается при очень низких температурах).

Из указанных положений можно вывести соотношение

$$\frac{W_{s\to s'}}{W_{s'\to s}} = \exp\left(\frac{E_s - E_{s'}}{kT}\right), \tag{VIII.8}$$

где $W_{s\to s'}$ — вероятность перехода между двумя чистыми состояниями $|s\rangle$ и $|s'\rangle$ системы спинов, вызванного взаимодействием с решёткой. В самом деле, например, величина $W_{s\to s'}$ является суммой

$$W_{s\to s'} = \sum_{f,\,f'} P_f W_{f,\,s\to f',\,s'},$$

где $|f\rangle$ и $|f'\rangle$ представляют все состояния решётки, для которых

$$E_f + E_s = E_{f'} + E_{s'}.$$

Величина P_f, пропорциональная $\exp(-E_f/kT)$, отвечает вероятности нахождения решётки в состоянии $|f\rangle$, а $W_{f,\,s\to f',\,s'}$ — вероятности перехода всей системы спин – решётка из чистого (дискретного) состояния $|f\rangle|s\rangle$ в другое состояние $|f'\rangle|s'\rangle$. Согласно общим принципам квантовой механики, эти отдельные вероятности равны вероятностям обратных переходов. Поэтому

$$\frac{W_{s\to s'}}{W_{s'\to s}} = \frac{\sum\limits_{f,\,f'} \exp(-E_f/kT) W_{f,\,s\to f',\,s'}}{\sum\limits_{f,\,f'} \exp(-E_{f'}/kT) W_{f',\,s'\to f,\,s}} = \exp\left(\frac{E_s - E_{s'}}{kT}\right), \tag{VIII.9}$$

что, согласно условию равновесия $N_s W_{s\to s'} = N_{s'} W_{s'\to s}$, приводит к больцмановскому распределению населённостей системы спинов.

При использовании второго метода решётку описывают классически. Параметры решётки, входящие в гамильтониан взаимодействия, считаются функциями времени. Статистическому способу описания решётки посредством вероятностей P_f в первом методе здесь соответствует предположение о том, что указанные функции представляют собой случайные функции, определяемые их вероятностными распределениями (как это будет вскоре показано). В этом методе соотношение (VIII.8) не получается автоматически, а должно быть введено ad hoc как дополнительная гипотеза.

Первый, более строгий метод может быть применён всякий раз, когда существует модель решётки, поддающаяся простому квантовомеханическому расчёту. Мы используем этот метод для описания релаксации, вызванной колебаниями решётки в кристаллических твёрдых телах, и для описания ядерной релаксации в металлах, вызванной взаимодействием ядерных спинов с электронами проводимости. Квантовомеханическое описание становится необходимым при очень низких температурах, когда возбуждается лишь небольшое число степеней свободы решётки.

Второй метод особенно успешно применяется для изучения релаксации в жидкостях, где броуновское движение молекул приводит к случайным изменениям параметров решётки.

Ниже показано, что эти два метода можно объединить в единый общий формализм.

Б. РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКОСТЯХ И ГАЗАХ

§ 3. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Различные свойства ядерного магнетизма существенно изменяются, когда используются жидкие (или газообразные) образцы. Эти изменения обусловлены существова-

нием в таких образцах быстрых движений молекул с большой амплитудой, носящих случайный характер. Упомянутые движения включают переворачивания отдельных молекул, относительное перемещение молекул и даже благодаря существованию химического обмена миграцию атомов или групп атомов из одной молекулы в другую. Это обстоятельство приводит к следующим особенностям ядерного магнетизма.

Взаимодействия между ядерными спинами, описываемые классически с помощью локальных магнитных полей, значительно ослабляются этими движениями и в первом приближении исчезают полностью. С практической точки зрения это приводит к очень узким резонансным линиям (бесконечно узким в первом приближении). Теоретический анализ также сильно упрощается. В гл. IV на примере дипольного уширения в кристаллических твёрдых телах было показано, что благодаря устойчивой связи между ядерными спинами, проявляющейся в частых взаимных переворачиваниях соседних спинов, при изучении ядерного магнетизма в твёрдых телах необходим коллективный подход, когда рассматривается единая большая система спинов со многими степенями свободы, а не совокупность отдельных спинов. Для такой системы может быть определена спиновая температура, отличная от температуры решётки. С другой стороны, в жидкостях, где спин-спиновое взаимодействие слабое и сравнимо с взаимодействием между спинами и решёткой (иногда оно много слабее, когда имеются квадрупольные ядерные моменты), правильно рассматривать отдельные спины или самое большее группы спинов внутри молекулы как отдельные системы, связанные независимо с тепловым резервуаром — решёткой.

Электростатические взаимодействия ядерных квадрупольных моментов с градиентами электрического поля в твёрдых телах, когда окружение не имеет кубической симметрии, иногда изменяют энергетический спектр ядерных спинов настолько, что делают возможным наблюдение резонанса лишь в нулевом магнитном поле (исключая лишь случай монокристаллов). В жидкостях благодаря молекулярному движению эти взаимодействия также сильно ослаблены; иногда такое ослабление настолько велико, что можно наблюдать простой спектр Зеемана.

Таким образом, после того как выяснена роль локальных магнитных полей или градиентов электростатических полей в первом приближении, основная задача теории ядерного магнетизма в жидкостях (или газах) заключается в том, чтобы найти, каким образом во втором приближении эти быстро флуктуирующие поля или градиенты вызывают переходы между энергетическими уровнями отдельных спинов (или спиновых систем) и расширяют резонансные линии. В первом приближении резонансные линии являются бесконечно узкими.

Физическую картину, лежащую в основе такого подхода, впервые предложенную Бломбергеном, Парселлом и Паундом [1], легче всего понять на примере влияния флуктуирующего электрического градиента на квадрупольный момент ядра. Спектр Фурье зависящих от времени составляющих этого градиента может содержать не равную нулю по интенсивности компоненту для частоты ω_0, соответствующей переходу между двумя уровнями ядерной системы спинов. Таким образом, упомянутый переход, будучи вызван градиентом флуктуирующего поля, имеет конечную вероятность. Поскольку энергия, необходимая для таких переходов, обеспечивается системой, находящейся в тепловом равновесии, их вероятности пропорциональны факторам Больцмана. Эти переходы могут привести ядерные спины в тепловое равновесие с жидкостью, что сопровождается расширением резонансных линий, которые для очень быстрого молекулярного движения в единицах частоты имеют порядок $1/T_1$. Численный коэффициент может дать лишь детально разработанная теория. Форму спектра случайного молекулярного движения редко можно предсказать количественно, но,

к счастью, результаты не очень чувствительны к этой форме и даже грубые модели приводят к удовлетворительному согласию с экспериментом. Общая особенность рассматриваемых спектров заключается в том, что чем беспорядочнее молекулярное движение и чем короче время корреляции, которое определяет длительность корреляции между двумя конфигурациями ядерного окружения в два разных момента времени, тем шире частотный спектр.

Аналогичным образом можно рассмотреть магнитное взаимодействие между ядерными спинами. Наиболее простой подход состоит в предположении, что каждый спин «чувствует» флуктуирующее магнитное поле, созданное соседним спином и вызывающее переходы между его уровнями. Более правильно рассматривать систему из двух или более таких спинов, а также зависящее от времени взаимодействие между ними, вызывающее переходы между энергетическими уровнями такой объединённой системы. Последовательная количественная теория этих явлений будет дана в следующих параграфах.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Пусть $y(t)$ — функция параметра t (который мы отождествляем со временем). Будем называть её случайной функцией, если значение y для каждого t является случайной переменной, подчиняющейся закону вероятности $p(y,\, t)$.

Среднее значение случайной функции в момент t, обозначаемое $\overline{y(t)}$, определяется выражением

$$\overline{y(t)} = \int p(y,\, t)\, dy. \tag{VIII.10}$$

Если $f(y)$ — заданная функция y, то f — также случайная функция t, и мы получим

$$\overline{f(t)} = \int p(y,\, t) f(y)\, dy. \tag{VIII.11}$$

Значения случайной функции $y(t)$, соответствующие различным временам t, вообще говоря, не являются независимыми случайными переменными, а коррелированы между собой. В дальнейшем мы будем использовать только корреляцию, которая соответствует двум различным временам t_1 и t_2. Определяем функцию $p(y_1,\, t_1;\, y_2,\, t_2)$ как вероятность того, что y имеет значение y_1 в момент t_1 и y_2 в момент t_2. Функция, которая имеет несколько другой смысл и которую мы обозначим через $P(y_1,\, t_1;\, y_2,\, t_2)$, представляет собой вероятность того, что y принимает значение y_2 в момент t_2, если оно принимает значение y_1 в момент t_1. Между этими функциями существует очевидное соотношение

$$p(y_1,\, t_1;\, y_2,\, t_2) = P(y_1,\, t_1;\, y_2,\, t_2) p(y_1,\, t_1). \tag{VIII.12}$$

Назовём функцию $G(t_1,\, t_2)$, определяемую выражением

$$\begin{aligned} G(t_1,\, t_2) = \overline{f(t_1) f^*(t_2)} &= \iint p(y_1,\, t_1;\, y_2,\, t_2) f(y_1) f^*(y_2)\, dy_1\, dy_2 = \\ &= \iint p(y_1,\, t_1) P(y_1,\, t_1;\, y_2,\, t_2) f(y_1) f^*(y_2)\, dy_1\, dy_2, \end{aligned} \tag{VIII.13}$$

автокорреляционной функцией случайной функции $f(y)$ относительно моментов времени t_1 и t_2.

Важным классом случайных функций (только такие функции мы и будем рассматривать) являются стационарные случайные функции, которые инвариантны по отношению к изменению начала отсчёта времени. Для этого класса функций $p(y,\, t)$ представляет собой не зависящую от времени функцию $p(y)$, а в функциях $p(y_1,\, t_1;\, y_2,\, t_2)$,

$P(y_1, t_1; y_2, t_2)$ и $G(t_1, t_2)$ значения t_1 и t_2 входят только в виде разности $t_2 - t_1 = \tau$. Тогда можно написать

$$\begin{aligned} G(\tau) &= \iint p(y_1, y_2, \tau) f(y_1) f^*(y_2)\, dy_1\, dy_2 = \\ &= \iint p(y_1) P(y_1, y_2, \tau) f(y_1) f^*(y_2)\, dy_1\, dy_2, \end{aligned} \tag{VIII.14}$$

Время корреляции τ_c оценивается сравнительно просто из условия, что $G(\tau)$ очень мало для $|\tau| \gg \tau_c$.

Из определения $p(y_1, y_2, \tau)$ следует, что

$$p(y_1, y_2, \tau) = p(y_2, y_1, -\tau)$$

и, таким образом, согласно (VIII.14),

$$G(-\tau) = G^*(\tau). \tag{VIII.14a}$$

Если, кроме того, предположить, что между прошлым и будущим существует симметрия, так что

$$p(y_1, y_2, -\tau) = p(y_1, y_2, \tau),$$

то из (VIII.14) непосредственно следует

$$G(-\tau) = G^*(\tau) = G(\tau). \tag{VIII.15}$$

Функция автокорреляции будет в этом случае чётной и вещественной функцией τ.

Введём следующие Фурье-преобразования функции G, или спектральные плотности:

$$j(\omega) = \int_0^\infty G(\tau) e^{-i\omega\tau}\, d\tau,$$

$$J(\omega) = 2\int_0^\infty G(\tau)\cos\omega\tau\, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau}\, d\tau. \tag{VIII.15a}$$

$$k(\omega) = \int_0^\infty G(\tau)\sin\omega\tau\, d\tau,$$

откуда $j(\omega) = \frac{1}{2} J(\omega) - ik(\omega)$. Ясно, что J и k — вещественные функции и что $J(-\omega) = J(\omega)$. Из второго соотношения (VIII.15a) находим

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{i\omega\tau}\, d\omega. \tag{VIII.16}$$

Для $\tau = 0$ из (VIII.16) следует, что

$$G(0) = \overline{|f|^2} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)\, d\omega. \tag{VIII.17}$$

В последующем $f(t)$ часто будет представлять составляющую флуктуирующего магнитного поля. В этом случае квадратичная величина $G(0) = \overline{|f|^2}$ является частью

магнитной энергии, соответствующей этой компоненте, а (VIII.17) можно рассматривать как разложение этой энергии в спектр по частоте.

Аналогичным образом может быть введена функция перекрёстной корреляции для двух различных случайных функций f_a и f_b

$$G_{ab}(\tau) = \overline{f_a(t) f_b^*(t+\tau)} \tag{VIII.18}$$

с соответствующими спектральными плотностями.

Квантовомеханические операторы, матричные элементы которых представляют собой случайные функции времени, будут называться случайными операторами.

§ 5. ДВИЖЕНИЕ СИСТЕМЫ, ПОДВЕРЖЕННОЙ ВОЗМУЩЕНИЮ, КОТОРОЕ ЯВЛЯЕТСЯ СЛУЧАЙНОЙ ФУНКЦИЕЙ ВРЕМЕНИ

а. Вероятность перехода

Рассмотрим систему S (например, систему спинов), характеризующуюся состояниями $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ и т. д., с энергиями $\hbar\alpha$, $\hbar\beta$ и т. д.

Если приложить к этой системе возмущение, описываемое зависящим от времени гамильтонианом $\hbar\mathscr{H}_1(t)$ (например, взаимодействие с решёткой), то состояние системы может быть представлено в виде $|\xi\rangle = \sum\limits_{\alpha} C_\alpha(t) e^{-i\alpha t}|\alpha\rangle$, где коэффициенты C_α удовлетворяют уравнению Шредингера

$$i\,\frac{dC_\alpha}{dt} = \sum_\beta \langle\alpha|\mathscr{H}_1(t)|\beta\rangle e^{i\omega_{\alpha\beta}t} C_\beta, \tag{VIII.19}$$

в котором $\omega_{ab} = \alpha - \beta$. Мы ищем вероятность перехода $P_{\alpha\beta}(t)$, которая в момент времени t равна $|C_\alpha(t)|^2$, полагая, что в момент $t = 0$ все коэффициенты $C_{\beta'}$ равны нулю, кроме одного $C_\beta(0) = 1$, или, более точно, вероятность перехода в единицу времени

$$W_{\alpha\beta} = \frac{dP_{\alpha\beta}}{dt}.$$

Согласно теории возмущения, полагая в правой части (VIII.19)

$$C_{\beta'}(t) = C_{\beta'}(0) = \delta_{\beta\beta'}$$

и интегрируя это уравнение, найдём

$$C_\alpha(t) = \frac{1}{i}\int\limits_0^t \langle\alpha|\mathscr{H}_1(t')|\beta\rangle e^{i\omega_{\alpha\beta}t'}\,dt', \tag{VIII.20}$$

$$\begin{aligned} W_{\alpha\beta} = \frac{dP_{\alpha\beta}}{dt} = C_\alpha\,\frac{dC_\alpha^*}{dt} + \text{Компл. сопр.} = \\ = \int\limits_0^t \langle\beta|\mathscr{H}_1(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathscr{H}_1(t')|\beta\rangle e^{i\omega_{\alpha\beta}(t'-t)}\,dt' + \text{Компл. сопр.} \end{aligned} \tag{VIII.21}$$

Теперь примем, что $\mathscr{H}_1(t)$ — случайный оператор, как, например, в случае дипольного взаимодействия между двумя спинами при наличии относительного броуновского

движения. Величина $W_{\alpha\beta}$, определённая выражением (VIII.21), будет также случайной функцией. Наблюдаемая величина — среднее $\overline{W_{\alpha\beta}(t)}$, взятое по статистическому ансамблю

$$W_{\alpha\beta} = \int\limits_0^t \overline{\langle\beta|\mathscr{H}_1(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathscr{H}_1(t')|\beta\rangle}\, e^{i\omega_{\alpha\beta}(t'-t)}\, dt' + \text{Компл. сопр.} \qquad \text{(VIII.22)}$$

Величина под чертой представляет собой корреляционную функцию $G_{\alpha\beta}$ случайной функции $\langle\alpha|\mathscr{H}_1(t)|\beta\rangle$, и если последняя является стационарной, то величина под знаком интеграла зависит только от разности $t - t' = \tau$. Отсюда следует, что

$$\overline{W_{\alpha\beta}} = \int\limits_0^t G_{\alpha\beta}(\tau)e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau}\, d\tau + \text{Компл. сопр.} = \int\limits_{-t}^t G_{\alpha\beta}(\tau)e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau}\, d\tau. \qquad \text{(VIII.23)}$$

Как обычно принято в теории зависящих от времени возмущений, будем считать величину $\overline{W_{\alpha\beta}}$ в конце промежутка времени t много большей, чем $1/\omega_{\alpha\beta}$. Тогда пределы интегрирования в (VIII.23) можно заменить на $\pm\infty$ и для вероятности перехода $W_{\alpha\beta}$ (впредь черту опускаем) получим выражение

$$W_{\alpha\beta} = J_{\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta}), \qquad \text{(VIII.24)}$$

где функция $J_{\alpha\beta}(\omega)$ — Фурье-преобразование функции $G_{\alpha\beta}(\tau)$. В простейшем случае, когда $\mathscr{H}_1(t)$ можно записать в виде произведения $\mathscr{H}_1(t) = AF(t)$, причём A — оператор, действующий на переменные системы S, а $F(t)$ — случайная функция, выражение (VIII.24) принимает вид

$$W_{\alpha\beta} = \left|\langle\alpha|A|\beta\rangle\right|^2 J(\omega_{\alpha\beta}), \qquad \text{(VIII.24a)}$$

где

$$J(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} g(\tau)e^{-i\omega\tau}\, d\tau,$$

а

$$g(\tau) = \overline{F(t)F(t+\tau)}.$$

б. Основное уравнение для населённостей

Скорость изменения населённостей $P_\alpha = \overline{|C_\alpha|^2}$, энергетических уровней, соответствующих состояниям $|\alpha\rangle$ системы S, описывают обычной системой дифференциальных уравнений или основным уравнением для населённостей[1]

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_\beta W_{\alpha\beta}P_\beta - P_\alpha \sum_\beta W_{\beta\alpha}, \qquad \text{(VIII.25)}$$

которое описывает необратимое диссипативное поведение системы.

Вывод основного уравнения (VIII.25), исходя из уравнения Шредингера (VIII.19), инвариантного относительно обращения знака времени, представляет собой трудную

[1] Автор пользуется термином master equation (дословно — управляющее уравнение), для которого при переводе принято название «основное уравнение».— *Прим. ред.*

и не полностью решённую задачу общей теории необратимых процессов, которая выходит далеко за рамки ядерного магнетизма. Поэтому доказательство, намеченное выше, не может быть завершённым и строгим. Учитывая соотношения симметрии $W_{\alpha\beta} = W_{\beta\alpha}$, можно придать уравнению (VIII.25) следующий вид:

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_\beta W_{\alpha\beta}(P_\beta - P_\alpha). \tag{VIII.25a}$$

Ясно, что стационарное решение (VIII.25a) имеет вид $P_\alpha = P_\beta = 1/A$, где A — число степеней свободы системы S ($2I+1$ для спина I), в то время как для системы, связанной с решёткой в тепловом равновесии (см. (VIII.9)), стационарным решением должно быть $P_\alpha = C\exp(-\hbar\alpha/kT)$. Система (VIII.25a) ещё даёт правильное описание скорости изменения населённостей при условии, что переменные P_α заменены на $p_\alpha \exp(\hbar\alpha/kT)$, где p_α — истинные населённости. В приближении высоких температур, которое почти всегда выполняется в ядерном магнетизме, имеем

$$P_\alpha = p_\alpha \exp\left(\frac{\hbar\alpha}{kT}\right) \approx p_\alpha\left(1 + \frac{\hbar\alpha}{kT}\right) \approx p_\alpha + \frac{1}{A}\frac{\hbar\alpha}{kT}. \tag{VIII.26}$$

В этом же приближении разность $p_\alpha^0 - p_\beta^0$ двух равновесных населённостей равна

$$p_\alpha^0 - p_\beta^0 = \frac{\exp(-\hbar\alpha/kT) - \exp(-\hbar\beta/kT)}{\sum\limits_\alpha \exp(-\hbar\alpha/kT)} \approx -\frac{\hbar}{A}\frac{\alpha-\beta}{kT}. \tag{VIII.26a}$$

Тогда (VIII.25a) можно записать в виде

$$\frac{p_\alpha}{dt} = \sum_\beta W_{\alpha\beta}\Big[\big(p_\beta - p_\beta^0\big) - \big(p_\alpha - p_\alpha^0\big)\Big]. \tag{VIII.26б}$$

Из сравнения (VIII.26б) и (VIII.25a) видно, что последнее уравнение может быть использовано для описания приближения системы S к тепловому равновесию, если переменные P_α представляют отклонения населённостей от равновесных значений, а не сами населённости. Когда система (VIII.25) решена и населённости известны, для любой физической величины, представленной оператором Q, коммутирующим с основным гамильтонианом $\hbar\mathscr{H}_0$ и, таким образом, имеющим вполне определённое собственное значение Q_α для каждого собственного состояния $|\alpha\rangle$ гамильтониана $\mathscr{H}_0$, можно вычислить её ожидаемое значение $\langle Q(t)\rangle$, соответствующее наблюдаемому макроскопическому значению физической величины. Это значение равно

$$\big\langle Q(t)\big\rangle = \sum_\alpha Q_\alpha p_\alpha(t).$$

Например, намагниченность $M_z(t)$ системы ядерных спинов I в сильном магнитном поле H_0 даётся формулой

$$M_z(t) = \big\langle \mathscr{M}_z(t)\big\rangle = N\gamma\hbar \sum_{m=-I}^{I} m p_m(t), \tag{VIII.27}$$

где m — собственное значение составляющей I_z вдоль H_0.

Исследование системы уравнений (VIII.25) показывает, что для системы S с более чем двумя степенями свободы зависящие от времени решения $p_\alpha(t)$ будут, вообще

говоря, выражаться суперпозицией нескольких убывающих экспонент. Совсем не очевидно, что линейная комбинация таких экспонент (VIII.27) будет выражаться одной экспонентой, как обычно подразумевают при определении времени спин-решёточной релаксации T_1 в уравнении

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0).$$

Кроме того, при использовании системы (VIII.25) с необходимостью делается предположение о том, что поведение статистического ансамбля систем S можно описывать посредством населённостей их энергетических уровней. При этом исключаются случаи, при которых существует определённая когерентность между фазами амплитуд состояний, иначе говоря, когда матрица плотности имеет недиагональные элементы. Такой случай реализуется, например, для системы ядерных спинов после 90°-импульса, когда устанавливается отличная от нуля поперечная намагниченность, которую нельзя вычислить с помощью рассмотренного выше формализма. Следовательно, должен быть введён более общий формализм, включающий систему (VIII.25) как частный случай.

в. Основное уравнение для матрицы плотности

Будем исходить из уравнения движения для матрицы плотности σ системы S

$$\frac{1}{i}\frac{d\sigma}{dt} = -\left[\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1(t), \sigma\right], \tag{VIII.28}$$

где гамильтониан возмущения $\hbar\mathscr{H}_1(t)$ — стационарный случайный оператор. В представлении взаимодействия, учитывая, что

$$\sigma^* = e^{i\mathscr{H}_0 t}\sigma e^{-i\mathscr{H}_0 t}, \qquad \mathscr{H}_1^*(t) = e^{i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{H}_1(t)e^{-i\mathscr{H}_0 t},$$

уравнение (VIII.28) приводится к виду

$$\frac{1}{i}\frac{d\sigma^*}{dt} = -\left[\mathscr{H}_1^*(t), \sigma^*\right]. \tag{VIII.29}$$

Интегрируя последнее уравнение методом последовательных приближений вплоть до второго порядка, получаем

$$\begin{aligned}\sigma^*(t) = \sigma^*(0) - i\int_0^t \left[\mathscr{H}_1^*(t'), \sigma^*(0)\right] dt' - \\ - \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \left[\mathscr{H}_1^*(t'), \left[\mathscr{H}_1^*(t''), \sigma^*(0)\right]\right],\end{aligned} \tag{VIII.30}$$

откуда, беря производную по времени, найдём

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i\left[\mathscr{H}_1^*(t), \sigma^*(0)\right] - \int_0^t dt' \left[\mathscr{H}_1^*(t), \left[\mathscr{H}_1^*(t'), \sigma^*(0)\right]\right], \tag{VIII.31}$$

или, вводя в интеграл новую переменную $\tau = t - t'$,

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i\left[\mathscr{H}_1^*(t), \sigma^*(0)\right] - \int_0^t d\tau \left[\mathscr{H}_1^*(t), \left[\mathscr{H}_1^*(t-\tau), \sigma^*(0)\right]\right]. \tag{VIII.32}$$

Поскольку $\mathscr{H}_1(t)$ — случайный оператор, то, согласно уравнению (VIII.32), случайным оператором будет и σ^*. Тогда наблюдаемое поведение статистического ансамбля систем S будет описываться средним оператором плотности $\overline{\sigma^*}$, который удовлетворяет уравнению, полученному путём усреднения уравнения (VIII.32) по ансамблю всех случайных гамильтонианов $\hbar\mathscr{H}_1$. Всегда можно предположить, что $\overline{\mathscr{H}_1(t)} = 0$, ибо все усреднённые матричные элементы $\overline{\langle\alpha|\mathscr{H}_1(t)|\beta\rangle}$, отличные от нуля, могут быть включены в определённый иначе невозмущённый гамильтониан $\hbar\mathscr{H}_0$. Кроме того, можно сделать следующие предположения:

а) можно пренебрегать корреляцией между $\mathscr{H}_1^*(t)$ и $\sigma^(0)$ при усреднении (VIII.32) и усреднить их независимо;

б) из а) следует, что можно заменить $\sigma^*(0)$ на $\sigma^*(t)$ в правой части (VIII.32);

в) можно распространить верхний предел интеграла (VIII.32) до $+\infty$;

г) можно пренебрегать всеми незаписанными членами более высоких порядков в правой стороне (VIII.32).

Доказательство справедливости этих предположений для ограниченного класса систем, основанное на малости времени корреляции гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_1$, будет обсуждаться ниже. Можно отметить, что четыре сделанных выше предположения используются (хотя редко формулируются явно) также при обычном выводе системы (VIII.25), которая соответствует специальному виду матрицы плотности, коммутирующей с невозмущённым гамильтонианом $\hbar\mathscr{H}_0$. Используя рассматриваемые предположения и опуская черту над σ^*, которая впредь будет ставиться для усреднённой матрицы плотности, уравнение (VIII.32) мы перепишем в виде

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\int_0^\infty d\tau\, \overline{\Big[\mathscr{H}_1^*(t),\, \big[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\, \sigma^*(t)\big]\Big]}. \tag{VIII.33}$$

Переписывая (VIII.33) в матричной форме в представлении, в котором основные состояния являются собственными состояниями $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ невозмущённого гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_0$ с собственными значениями $\hbar\alpha$, $\hbar\beta$, после простых вычислений получим

$$\frac{d}{dt}\,\sigma^*_{\alpha\alpha'} = \sum_{\beta\beta'} e^{i(\alpha-\alpha'-\beta+\beta')t} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}\sigma^*_{\beta\beta'}. \tag{VIII.34}$$

Здесь вследствие стационарного характера случайного гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_1(t)$ коэффициенты $R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$ не зависят от времени.

Согласно уравнению (VIII.33), в отсутствие возмущающего гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_1$ матрица плотности σ^* не будет зависеть от времени, и так как этот гамильтониан отвечает малому возмущению, то σ^* медленно изменяется со временем.

В соответствии с проведённым выше обсуждением (см. (IV.23)) влияние членов с быстро меняющимися экспонентами $\exp[i(\alpha-\alpha'-\beta+\beta')t]$ на σ^* должно быть незначительным по сравнению с влиянием секулярных членов, для которых $\alpha-\alpha'-\beta+\beta' = 0$, поэтому при суммировании в (VIII.34) можно ограничиться только последними. Тогда система дифференциальных уравнений (VIII.34) становится системой с постоянными коэффициентами и представляет собой обобщённое основное уравнение

$$\frac{d}{dt}\,\sigma^*_{\alpha\alpha'} = {\sum_{\beta\beta'}}' R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}\sigma^*_{\beta\beta'}, \tag{VIII.35}$$

где суммирование ${\sum_{\beta\beta'}}'$ ограничивается состояниями с энергиями $\hbar\beta$ и $\hbar\beta'$, удовлетворяющими условию

$$\beta - \beta' = \alpha - \alpha'. \tag{VIII.36}$$

Как и в специальном случае, когда взаимодействие с решёткой описывается квазиклассически (рассматривается как случайное возмущение (VIII.25)), величину $\sigma^*(t)$ следует заменить на $\sigma^*(t) - \sigma_0^*$, где

$$\sigma_0^* = \sigma_0 = \frac{\exp(-\hbar\mathscr{H}_0/kT)}{\mathrm{Sp}\{\exp(-\hbar\mathscr{H}_0/kT)\}}.$$

В дальнейшем будет показано, что во всех линейных уравнениях для σ^* или σ на самом деле вычисляются $\sigma^* - \sigma_0$ или $\sigma - \sigma_0$. Кроме того, станет ясным, каким образом квантовомеханическое описание решётки позволит нам избежать этого, сделанного ad hoc предположения.

Легко показать, используя условие (VIII.36), что если все недиагональные элементы $\sigma^*_{\alpha\alpha'}$, соответствующие различным значениям энергии $\hbar\alpha$ и $\hbar\alpha'$, обращаются в нуль в момент времени t, т. е. если оператор плотности σ^* коммутирует в момент t с основным гамильтонианом $\hbar\mathscr{H}_0$, то оператор σ^* будет коммутировать с $\hbar\mathscr{H}_0$ и в любой более поздний момент времени. Это замечательная особенность, так как случай, когда σ^* (или σ) не коммутирует с $\hbar\mathscr{H}_0$, соответствует существованию фазовой когерентности внутри системы, и нельзя ожидать, что такая когерентность может быть введена в систему благодаря взаимодействию, описываемому случайным гамильтонианом.

При вырождении основного гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_0$ два разных собственных состояния $|\alpha\rangle$ и $|\alpha'\rangle$ могут иметь равные энергии $\hbar\alpha = \hbar\alpha'$. Тогда матричные элементы $\sigma^*_{\alpha\alpha'}$ и коэффициенты вида $R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$ не определяются однозначно. Как можно убедиться, предыдущее утверждение о том, что все недиагональные элементы $\sigma^*_{\alpha\alpha'}$ обращаются в нуль для $t' > t$, если они равны нулю в момент t, может быть распространено на указанный случай подходящим выбором основных состояний $|\alpha\rangle$. Если все недиагональные элементы равны нулю, то обобщённое основное уравнение (VIII.35) сводится к основному уравнению (VIII.25) для населённостей.

Переход от уравнений (VIII.35) для σ^* к уравнениям для σ очевиден; для этого достаточно к правой части (VIII.35) добавить член $-i[\mathscr{H}_0, \sigma]_{\alpha\alpha'}$ и заменить везде σ^* на σ.

Мы не будем выписывать коэффициенты $R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$ в явном виде. Их можно легко получить из уравнения (VIII.33) или из операторной записи основного уравнения (см. ниже).

г. Основное уравнение в операторной форме

Случайный гамильтониан $\hbar\mathscr{H}_1(t)$ можно разложить в ряд

$$\mathscr{H}_1(t) = \sum_q F^{(q)} A^{(q)}, \tag{VIII.37}$$

где $F^{(q)}$ — случайные функции времени, а $A^{(q)}$ — операторы, действующие на переменные системы S.

Введём функции корреляции

$$g_{qq'}(\tau) = \overline{F^{(q)}(t)F^{(q')*}(t+\tau)}$$

и спектральные плотности

$$J_{qq'}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g_{qq'}(\tau)e^{-i\omega\tau}\,d\tau, \qquad j_{qq'}(\omega) = \int_{0}^{\infty} g_{qq'}(\tau)e^{-i\omega\tau}\,d\tau.$$

Если $F^{(q)}$ — комплексные функции и $A^{(q)}$ — неэрмитовые операторы, то для того, чтобы $\mathscr{H}_1$ был эрмитовым оператором, необходимо каждому члену $F^{(q)}A^{(q)}$ сопоставить член $F^{(q)*}A^{(q)\dagger}$. Условимся, что $F^{(-q)} = F^{(q)*}$, $A^{(-q)} = A^{(q)\dagger}$. Выражение (VIII.37) для $\mathscr{H}_1(t)$ может быть переведено в другое представление с помощью следующих определений:

$$\begin{aligned} e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(q)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} &= A^{(q)}(t) = \sum_p A_p^{(q)} e^{i\omega_p^{(q)}t}, \\ e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(-q)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} &= A^{(-q)}(t) = \sum_p A_p^{(-q)} e^{i\omega_p^{(-q)}t}, \end{aligned} \tag{VIII.38}$$

где

$$\omega_p^{(-q)} = -\omega_p^{(q)}.$$

Тогда

$$\mathscr{H}_1^*(t) = e^{i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{H}_1(t)e^{-i\mathscr{H}_0 t} = \sum_{p,\,q} F^{(q)}A_p^{(q)}e^{i\omega_p^{(q)}t}, \tag{VIII.39}$$

где $A_p^{(q)}$ — операторы, действующие на переменные системы S.

Заменяя $\mathscr{H}_1^*$ в (VIII.33) его разложением (VIII.39), получаем

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\sum_{q,\,q',\,p,\,p'} e^{i\left(\omega_p^{(q)}+\omega_{p'}^{(q')}\right)t}\left[A_{p'}^{(q')},\,\left[A_p^{(q)},\,\sigma^*(t)\right]\right]\int\limits_0^\infty g_{q,\,-q'}(\tau)e^{-i\omega_p^{(q)}\tau}\,d\tau. \tag{VIII.40}$$

Пренебрегая несекулярными членами и предполагая для простоты, что

$$g_{qq'}(\tau) = \delta_{qq'}g_q(\tau)$$

(это равенство справедливо для всех примеров, которые будут рассматриваться ниже), получаем

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\sum_{q,\,p}\left[A_p^{(-q)},\,\left[A_p^{(q)},\,\sigma^*(t)\right]\right]\int\limits_0^\infty g_q(\tau)e^{-i\omega_p^{(q)}\tau}\,d\tau, \tag{VIII.41}$$

где $g_q(\tau) = \overline{F^{(q)}(t)F^{(q)*}(t+\tau)}$ — вещественная и чётная функция τ. Для неё

$$\int\limits_0^\infty g_q(\tau)e^{-i\omega_p^{(q)}\tau}\,d\tau = \frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^\infty g_q(\tau)e^{-i\omega_p^{(q)}\tau}\,d\tau - i\int\limits_0^\infty g_q(\tau)\sin\omega_p^{(q)}\tau\,d\tau = \frac{1}{2}\,J_q\big(\omega_p^{(q)}\big) - ik_q\big(\omega_p^{(q)}\big).$$

Можно показать, что мнимый член $ik_q(\omega_p^{(q)})$ приводит к очень малому сдвигу энергии системы S, который может быть включён во вновь определённый невозмущённый гамильтониан $\mathscr{H}_0$ и поэтому опущен в релаксационном уравнении (VIII.41), которое в этом случае примет вид

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\frac{1}{2}\sum_{q,\,p} J_q\big(\omega_p^{(q)}\big)\left[A_p^{(-q)},\,\left[A_p^{(q)},\,\sigma^*\right]\right]. \tag{VIII.42}$$

Это и есть основное уравнение, записанное в операторной форме.

Случай, при котором время корреляции τ_c настолько мало, что все произведения $\omega_p^{(q)}\tau_c$ представляют собой очень малые величины и все спектральные плотности $J_q(\omega_p^{(q)})$ практически не зависят от частоты и равны $J_q(0)$ (приближение белого спектра), получил название случая «сильного сужения». Для такого случая, возвращаясь от общего уравнения (VIII.40) к соответствующему уравнению для

$$\sigma = e^{-i\mathscr{H}_0 t}\sigma^* e^{i\mathscr{H}_0 t},$$

получим очень компактное соотношение

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i\big[\mathscr{H}_0,\, \sigma\big] - \sum_{q,\,q'} j_{q,\,-q'}(0)\Big[A^{(q')},\, \big[A^{(q)},\, \sigma\big]\Big]. \tag{VIII.42а}$$

Предполагая для простоты $j_{q,\,-q'} = \delta_{q,\,-q'} j_q$, получаем

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{dt} &= -i\big[\mathscr{H}_0,\, \sigma\big] - \sum_{q} j_q(0)\Big[A^{(-q)},\, \big[A^{(q)},\, \sigma\big]\Big] \approx \\ &\approx -i\big[\mathscr{H}_0,\, \sigma\big] - \frac{1}{2}\sum_{q} J_q(0)\Big[A^{(-q)},\, \big[A^{(q)},\, \sigma\big]\Big].\end{aligned} \tag{VIII.42б}$$

Основное уравнение для случая сильного сужения можно получить ещё и в другой форме, если исходить из (VIII.33):

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma^*}{dt} &= -\int_0^\infty \overline{\Big[\mathscr{H}_1^*(t),\, \big[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\, \sigma^* - \sigma_0\big]\Big]}\, d\tau \approx \\ &\approx -\frac{1}{2}\int_{-\infty}^\infty \overline{\Big[\mathscr{H}_1^*(t),\, \big[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\, \sigma^* - \sigma_0\big]\Big]}\, d\tau.\end{aligned}$$

Из соотношения

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i\big[\mathscr{H}_0,\, \sigma\big] + e^{-i\mathscr{H}_0 t}\,\frac{d\sigma^*}{dt}\, e^{i\mathscr{H}_0 t}$$

получаем

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\big[\mathscr{H}_0,\, \sigma\big] - \frac{1}{2}\int_{-\infty}^\infty \overline{\Big[\mathscr{H}_1(t),\, \big[e^{-i\mathscr{H}_0\tau}\mathscr{H}_1(t-\tau)e^{i\mathscr{H}_0\tau},\, \sigma - \sigma_0\big]\Big]}\, d\tau. \tag{VIII.42в}$$

При очень малых временах корреляции τ_c, таких что $e^{-i\mathscr{H}_0\tau} \approx 1$ и

$$\overline{\mathscr{H}_1(t)\mathscr{H}_1(t-\tau)} \approx 2\tau_c\,\overline{\mathscr{H}_1(t)\mathscr{H}_1(t)}\,\delta(\tau),$$

имеем

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i\big[\mathscr{H}_0,\, \sigma\big] - \tau_c\,\overline{\Big[\mathscr{H}_1(t),\, \big[\mathscr{H}_1(t),\, \sigma - \sigma_0\big]\Big]}. \tag{VIII.42г}$$

д. Макроскопические дифференциальные уравнения

Если оператор Q действует на переменные системы S, то наблюдаемая в эксперименте (выполненном с макроскопическим образцом, содержащим совокупность систем S) физическая величина, которая соответствует этому оператору, равна $q(t) = \langle Q\rangle = \mathrm{Sp}\{\sigma(t)Q\}$. В большинстве случаев для выявления медленных изменений Q, обусловленных взаимодействием системы S с решёткой (а не быстрых движений, описываемых основным гамильтонианом $\hbar\mathscr{H}_0$), более удобно вычислять

$$q^*(t) = \langle Q\rangle^* = \mathrm{Sp}\big\{\sigma^*(t)Q\big\}.$$

В частном случае, когда Q коммутирует с $\hbar\mathscr{H}_0$ и является интегралом невозмущённого движения, оба результата совпадают.

Иногда можно получить уравнение движения для $\langle Q\rangle^*$ прямо, не решая основного уравнения. Умножая обе части операторного уравнения (VIII.33) на Q и беря шпур, получаем

$$\frac{dq^*}{dt} = -(a^* - a_0), \tag{VIII.43}$$

где

$$a^* = \langle\mathscr{A}\rangle^* = \mathrm{Sp}\{\mathscr{A}\sigma^*\},$$
$$a_0 = \mathrm{Sp}\{\mathscr{A}\sigma_0\},$$

а оператор $\mathscr{A}$ определяется выражением

$$\mathscr{A} = \int_0^\infty \overline{\Big[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\, \big[\mathscr{H}_1^*(t),\, Q\big]\Big]}\, d\tau. \tag{VIII.44}$$

Как уже отмечалось, мы заменили σ^* на $\sigma^* - \sigma_0$. Используя разложение (VIII.39) для $\mathscr{H}_1^*(t)$ и упрощающее предположение $j_{q,q'} = \delta_{qq'}j_q$, найдём

$$\mathscr{A} = \frac{1}{2}\sum_{q,p} J_q\big(\omega_p^{(q)}\big)\Big[A_p^{(q)},\, \big[A_p^{(-q)},\, Q\big]\Big]. \tag{VIII.45}$$

В случае сильного сужения получим очень простое уравнение для

$$q = \langle Q\rangle = \mathrm{Sp}\{\sigma Q\},$$

а именно

$$\frac{dq}{dt} = \mathrm{Sp}\big\{i\big[\mathscr{H}_0,\, Q\big]\sigma\big\} - (b - a_0), \tag{VIII.45а}$$

где $b = \langle B\rangle = \mathrm{Sp}\{\sigma B\}$ и

$$B = \frac{1}{2}\sum_q J_q(0)\Big[A^{(q)},\, \big[A^{(-q)},\, Q\big]\Big]. \tag{VIII.46}$$

Согласно (VIII.42г), B можно также записать в виде

$$B = \tau_c\, \overline{\Big[\mathscr{H}_1(t),\, \big[\mathscr{H}_1(t),\, Q\big]\Big]}.$$

е. Обозначения, принятые в этом параграфе

$\hbar\mathscr{H}_0$ — гамильтониан системы

$\hbar\mathscr{H}_1(t)$ — случайный оператор, описывающий взаимодействие с решёткой

$$\mathscr{H}_1^*(t) = e^{i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{H}_1(t)e^{-i\mathscr{H}_0 t}$$

$\sigma(t)$ — оператор средней плотности для системы S

$$\sigma^*(t) = e^{i\mathscr{H}_0 t}\sigma(t)e^{-i\mathscr{H}_0 t}$$

σ_0 — оператор равновесной плотности

$$\sigma_0 = \frac{\exp(-\hbar\mathscr{H}_0/kT)}{\operatorname{Sp}\bigl\{\exp(-\hbar\mathscr{H}_0/kT)\bigr\}}$$

$|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$; $\hbar\alpha$, $\hbar\beta$ — собственные состояния и собственные значения $\hbar\mathscr{H}_0$

$$\mathscr{H}_1(t) = \sum_q F^{(q)}(t)A^{(q)}$$

$F^{(q)}$ — случайная функция

$A^{(q)}$ — спиновый оператор

$$\begin{aligned}
g_{qq'}(\tau) &= \overline{F^{(q)}F^{(q')*}(t+\tau)} = \overline{F^{(q)}F^{(-q')*}(t+\tau)}\\
A^{(-q)} &= A^{(q)\dagger}, \qquad F^{(-q)} = F^{(q)*}\\
j_{qq'}(\omega) &= \int\limits_0^\infty e^{-i\omega\tau}g_{qq'}(\tau)\,d\tau\\
j_q(\omega) &= j_{qq}(\omega)\\
J_q(\omega) &= \int\limits_{-\infty}^\infty g_{qq}(\tau)e^{-i\omega\tau}\,d\tau\\
k_q(\omega) &= \int\limits_0^\infty g_{qq'}(\tau)\sin\omega\tau\,d\tau\\
A^{(q)}(t) &= e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(q)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} = \sum_p A_p^{(q)}e^{i\omega_p^{(q)}t}\\
\mathscr{H}_1^*(t) &= \sum_q F^{(q)}(t)A^{(q)}(t) = \sum_{q,p} F^{(q)}(t)A_p^{(q)}e^{i\omega_p^{(q)}t}
\end{aligned}$$

ж. Обоснование четырёх предположений, приводящих к обобщённому основному уравнению

Будем исходить из уравнения (VIII.32), в котором значение t ещё не конкретизировано.

1) Случайная функция $\sigma^*(0)$ зависит от поведения $\mathscr{H}_1$ до момента времени $t = 0$, и поскольку между значениями $\mathscr{H}_1$, взятыми в различные моменты времени, существует корреляция, то в принципе существует корреляция между $\mathscr{H}_1^*(t)$ и $\mathscr{H}_1^*(t - \tau)$, с одной стороны, и $\sigma^*(0)$ — с другой. Ясно, что корреляция между $\mathscr{H}_1^*(t)$ и

$\mathscr{H}_1^*(t-\tau)$ незначительна, если только τ не одного порядка с τ_c; при этом корреляция между каждой из указанных двух функций и $\sigma^*(0)$ становится незначительной, если $t \gg \tau_c$. Таким образом, в интеграле (VIII.32) при $t \gg \tau_c$ можно усреднять $\sigma^*(0)$ и $\mathscr{H}_1^*(t)\mathscr{H}_1^*(t-\tau)$ независимо.

2) Относительная разность $[\sigma(t) - \sigma(0)]/\sigma(0)$ по порядку величины равна

$$\frac{t}{|\sigma(0)|}\left|\frac{d\sigma}{dt}\right| \approx \left| t\int_0^t \overline{\mathscr{H}_1^*(t)\mathscr{H}_1^*(t-\tau)}\, d\tau \right| \approx t\,\overline{|\mathscr{H}_1|^2}\,\tau_c.$$

Если условия $t \gg \tau_c$, $t\overline{|\mathscr{H}_1|^2}\,\tau_c \ll 1$ совместимы, то в интеграле можно заменить $\overline{\sigma^*(0)}$ на $\overline{\sigma^*(t)}$.

3) Вклад в интеграл $\int_0^t \overline{\mathscr{H}_1^*(t)\mathscr{H}_1^*(t-\tau)}\, d\tau$ значений, соответствующих $\tau \gg \tau_c$, пренебрежимо мал. Поэтому верхний предел можно распространить до бесконечности.

4) n-й член A_n связан с членом A_{n-1} соотношением

$$A_n(t) = -i\int_0^t \overline{\left[\mathscr{H}_1^*(t),\, A_{n-1}(t')\right]}\, dt', \tag{VIII.46a}$$

из которого ясно, что отношение $|A_n/A_{n-1}| \approx \sqrt{\overline{|\mathscr{H}_1|^2}\,\tau_c^2}$ очень мало, если только мало время корреляции. Поэтому вкладом членов более высоких порядков можно пренебречь.

Таким образом, уравнение (VIII.33) справедливо при условии, что $\sqrt{\overline{|\mathscr{H}_1|^2}\,\tau_c^2}$ очень малое число.

Основное уравнение с постоянными коэффициентами (VIII.35) справедливо при следующем дополнительном условии: все разности $\alpha - \beta$ или даже комбинированные разности $(\alpha - \alpha') - (\beta - \beta')$ между энергетическими уровнями, отвечающими невозмущённому гамильтониану $\hbar\mathscr{H}_0$ в единицах частоты, если они только не тождественно равны нулю, должны быть большими по сравнению с постоянной $1/T \approx \overline{|\mathscr{H}_1|^2}\,\tau_c$, которая определяет относительную скорость изменения σ^*.

§ 6. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Полуклассический подход, в котором связь с решёткой описывается случайными функциями, страдает несколькими недостатками. Основной из них состоит в том, что этот подход всегда приводит к бесконечной температуре системы спинов в установившемся состоянии.

Покажем, что квантовомеханическое описание решётки может быть сделано в форме, очень сходной с полуклассической, но при этом приводит к конечной температуре системы спинов, равной температуре решётки.

Будем исходить из гамильтониана, не зависящего от времени

$$\hbar\mathscr{H} = \hbar(\mathscr{H}_0 + \mathscr{F} + \mathscr{H}_1), \tag{VIII.47}$$

где $\hbar\mathscr{H}_0$ и $\hbar\mathscr{F}$ — невозмущённые гамильтонианы системы спинов S и решётки с собственными состояниями $|\alpha\rangle$ и $|f\rangle$ соответственно, а $\hbar\mathscr{H}_1$ описывает возмущающее взаимодействие между ними и зависит от параметров как системы спинов, так и решётки.

Гамильтониан $\mathscr{H}_1$ можно разложить в ряд

$$\mathscr{H}_1 = \sum_q F^{(q)} A^{(q)}, \tag{VIII.48}$$

где $F^{(q)}$ и $A^{(q)}$ — соответственно операторы решётки и спина.

Следуя приведённому выше полуклассическому формализму, определим

$$\mathscr{H}_1(t) = e^{i\mathscr{F}t}\mathscr{H}_1 e^{-i\mathscr{F}t} = \sum_q F^{(q)}(t) A^{(q)}, \tag{VIII.49}$$

где

$$F^{(q)}(t) = e^{i\mathscr{F}t} F^{(q)} e^{-i\mathscr{F}t}$$

и

$$\mathscr{H}_1^*(t) = e^{i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{H}_1(t) e^{-i\mathscr{H}_0 t} = \sum_q F^{(q)}(t) A^{(q)}(t) = \sum_{q,p} F^{(q)}(t) A_p^{(q)} e^{i\omega_p^{(q)} t}. \tag{VIII.49a}$$

Сходство по форме с обозначениями предыдущих параграфов является полным.

Чтобы понять как описание спин-решёточного взаимодействия приводит к конечной температуре системы спинов, рассмотрим случай, когда разложение (VIII.48) содержит единственный член $\mathscr{H}_1 = FA$, который вызывает в системе спинов S с вероятностью в единицу времени $W_{\alpha\beta}$ переход из состояния $|\beta\rangle$ в состояние $|\alpha\rangle$. Разность энергии между соответствующими уровнями равна $\hbar\omega_{\alpha\beta} = \alpha - \beta$. Рассмотрим вначале более подробно переход $|\beta,\, f\rangle \to |\alpha,\, f'\rangle$ объединённой системы «спины+решётка». Вероятность такого перехода определяется выражением

$$\begin{aligned} W_{\alpha f', \beta f} = \int_0^t \langle \beta,\, f|\mathscr{H}_1|\alpha,\, f'\rangle\langle\alpha,\, f'|\mathscr{H}_1|\beta,\, f\rangle \times \\ \times \exp\bigl\{-i(\alpha - \beta + f' - f)(t - t')\bigr\}\, dt' + \text{Компл. сопр.} \end{aligned} \tag{VIII.50}$$

Эту формулу можно сделать очень похожей по внешнему виду на формулу (VIII.2), используя соотношение

$$\begin{aligned} \mathscr{H}_1(t) = e^{i\mathscr{F}t}\mathscr{H}_1 e^{-i\mathscr{F}t} = A e^{i\mathscr{F}t} F e^{-i\mathscr{F}t} = AF(t), \\ W_{\alpha f', \beta f} = \int_0^t \bigl\langle \beta,\, f\bigl|\mathscr{H}_1(t)\bigr|\alpha,\, f'\bigr\rangle\bigl\langle\alpha,\, f'\bigl|\mathscr{H}_1(t-\tau)\bigr|\beta,\, f\bigr\rangle e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau}\, d\tau + \text{Компл. сопр.} = \\ = \bigl|\langle\alpha|A|\beta\rangle\bigr|^2 \int_0^t \bigl\langle f\bigl|F(t)\bigr|f'\bigr\rangle\bigl\langle f'\bigl|F(t-\tau)\bigr|f\bigr\rangle e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau}\, d\tau + \text{Компл. сопр.} \end{aligned} \tag{VIII.51}$$

Полная вероятность $W_{\alpha\beta} = \sum\limits_{f,f'} P(f) W_{\alpha f', \beta f}$ даётся выражением

$$W_{\alpha\beta} = \bigl|\langle\alpha|A|\beta\rangle\bigr|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} \sum_{f,f'} P(f)\bigl\langle f\bigl|F(t)\bigr|f'\bigr\rangle\bigl\langle f'\bigl|F(t-\tau)\bigr|f\bigr\rangle\, d\tau, \tag{VIII.52}$$

где $P(f) = ae^{-\hbar f/kT}$ — вероятность нахождения решётки при температуре T в некотором начальном состоянии $|f\rangle$. Вследствие непрерывного спектра решётки дискретное суммирование по индексу f следует заменить соответствующим интегрированием $\int \eta(f)\,df$, где $\eta(f)$ — плотность состояний решётки. Для простоты будем продолжать пользоваться обозначением $\sum\limits_f$. Из определения $F(t)$ ясно, что выражение

$$\sum_{f,f'} P(f)\langle f|F(t)|f'\rangle\langle f'|F(t-\tau)|f\rangle$$

не зависит от t и может быть записано в виде

$$g(\tau) = \mathrm{Sp}_f\big\{F(t)\mathscr{P}(\mathscr{F})F(t+\tau)\big\}, \tag{VIII.53}$$

где $\mathscr{P}(\mathscr{F})$ — статистический оператор

$$\mathscr{P}(\mathscr{F}) = ae^{-\hbar\mathscr{F}/kT} = \frac{\exp(-\hbar\mathscr{F}/kT)}{\mathrm{Sp}_f\big\{\exp(-\hbar\mathscr{F}/kT)\big\}}. \tag{VIII.54}$$

Функция $g(\tau)$ представляет собой квантовомеханический аналог классической функции корреляции $g(\tau)$ классической случайной функции $F(t)$, ранее определённой в виде $g(\tau) = \overline{F(t)F(t+\tau)}$; черта означала усреднение случайной функции по ансамблю с помощью вероятностного распределения. Вводя

$$J(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} g(\tau)e^{-i\omega\tau}\,d\tau, \tag{VIII.55}$$

получаем формулу

$$W_{\alpha\beta} = \big|\langle\alpha|A|\beta\rangle\big|^2 J(\omega_{\alpha\beta}), \tag{VIII.56}$$

которая формально идентична формуле (VIII.24а). Однако существует важное отличие, которое состоит в том, что теперь

$$J(-\omega) = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)J(\omega),$$

и, согласно (VIII.56), решётка вызывает переход, при котором она приобретает энергию $\hbar\omega$ с вероятностью, большей в $\exp(\hbar\omega/kT)$ раз, чем вероятность противоположного перехода. Это видно из определений $J(\omega)$ (VIII.53) и (VIII.55)

$$\begin{gathered} J(\omega) = a\int\limits_{-\infty}^{\infty}\sum_{f,f'}\big|\langle f|F|f'\rangle\big|^2 e^{-\hbar f/kT}e^{i(f-f'-\omega)\tau}\,d\tau = 2\pi a\sum_f\big|\langle f|F|f-\omega\rangle\big|^2 e^{-\hbar f/kT},\\ J(-\omega) = 2\pi a\sum_f\big|\langle f|F|f+\omega\rangle\big|^2 e^{-\hbar f/kT}. \end{gathered} \tag{VIII.57}$$

Поскольку суммирование по f в действительности представляет интегрирование в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, то, заменяя $f+\omega$ на f, получаем

$$J(-\omega) = 2\pi a\sum_f\big|\langle f-\omega|F|f\rangle\big|^2 e^{-\hbar(f-\omega)/kT} = e^{\hbar\omega/kT}J(\omega). \tag{VIII.58}$$

Теперь перейдём к более общей задаче вывода основного уравнения, описывающего движение системы спинов S и аналогичного уравнениям (VIII.34), (VIII.35) или (VIII.42). Поведение объединённой квантовомеханической системы «спины+решётка» будем описывать матрицей плотности ϱ. В представлении взаимодействия эта матрица имеет вид

$$\varrho^* = e^{i(\mathscr{H}_0+\mathscr{F})t}\varrho e^{-i(\mathscr{H}_0+\mathscr{F})t}$$

и подчиняется уравнению

$$\frac{1}{i}\,\frac{d\varrho^*}{dt} = -\big[\mathscr{H}_1^*(t),\,\varrho^*\big], \tag{VIII.59}$$

где $\mathscr{H}_1^*(t)$ определяется (VIII.49а). Прямое интегрирование (VIII.59) приводит к уравнению, сходному по форме с уравнением (VIII.32)

$$\frac{d\varrho^*}{dt} = -i\big[\mathscr{H}_1^*(t),\,\varrho^*(0)\big] - \int\limits_0^t d\tau\,\Big[\mathscr{H}_1^*(t),\,\big[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\,\varrho^*(0)\big]\Big] + \tag{VIII.60}$$

$$+\ \text{Члены высших порядков.}$$

Все наблюдения относятся к системе спинов, поэтому вся полезная информация содержится в приведённой матрице плотности

$$\sigma^* = \mathrm{Sp}_f\,\varrho^*,$$

матричные элементы которой равны $\langle\alpha|\sigma^*|\alpha'\rangle = \sum\limits_f\langle f\alpha|\varrho^*|f\alpha'\rangle$.

Сделаем существенное предположение о том, что решётка вследствие очень большой теплоёмкости остаётся в тепловом равновесии и $\varrho^*(t) = \mathscr{P}(\mathscr{F})\sigma^*$, где $\mathscr{P}(\mathscr{F})$ — статистический оператор (VIII.54).

Чтобы получить уравнение для скорости изменения спиновой матрицы плотности σ^*, вычислим шпур от обеих сторон (VIII.60) относительно параметров решётки f.

Предположим сначала, что температура решётки бесконечна. Тогда статистический оператор $\mathscr{P}(\mathscr{F})$ пропорционален единичному оператору и $\varrho^*(0) = a\sigma^*(0)$. В этом случае величина

$$a = \left[\mathrm{Sp}_f\left\{\exp\left(\frac{-\hbar\mathscr{F}}{kT}\right)\right\}\right]^{-1}$$

равна $1/L$, где L — число степеней свободы решётки (астрономически большое). Обозначим чертой операцию $a\,\mathrm{Sp}_f\{\ \}$. Тогда получим

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i\,\overline{\big[\mathscr{H}_1^*(t),\,\sigma^*(0)\big]} - \int\limits_0^t d\tau\,\overline{\Big[\mathscr{H}_1^*(t),\,\big[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\,\sigma^*(0)\big]\Big]}. \tag{VIII.61}$$

Это уравнение формально идентично уравнению (VIII.32), поэтому, используя выражение (VIII.49) для $\mathscr{H}_1(t)$, можно получить основное уравнение для σ^* точно такой же формы, что и уравнения (VIII.40) и (VIII.42). Единственное отличие состоит в том, что корреляционные функции классических случайных функций $F^{(q)}(t)$ заменяются корреляционными функциями операторов $F^{(q)}$, определяемыми формулой

$$g_{qq'}(\tau) = \overline{F^{(q)}(t)F^{(-q')}(t+\tau)} = \frac{1}{L}\sum_{f,\,f'}\big\langle f\big|F^{(q)}\big|f'\big\rangle\big\langle f'\big|F^{(-q')}\big|f\big\rangle e^{i(f'-f)\tau}, \tag{VIII.62}$$

которая является частным случаем формулы (VIII.53), справедливой для конечной температуры решётки. Условия справедливости основного уравнения по отношению к малости времени корреляции формулируются точно так же, как и в разделе Б, § 5, ж.

Таким образом, для предельного случая бесконечных температур решётки полуклассический расчёт релаксации формально эквивалентен квантовомеханическому.

Случай конечной температуры более сложен, так как при этом операторы решётки $F^{(q)}$ и $\mathscr{P}(\mathscr{F})$ не коммутируют и двойной коммутатор в правой части (VIII.60) необходимо разложить на четыре различных члена и рассматривать каждый из них отдельно. Этот случай изучен подробно в работах [2, 3], где показано, что мы снова приходим к линейному основному уравнению для σ^*, которое, однако, сложнее, чем (VIII.33) или (VIII.42). Более того, в нём встречаются обобщённые функции корреляции вида (VIII.53), спектральные плотности $J(\omega)$ которых обладают свойством

$$J(-\omega) = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) J(\omega). \tag{VIII.63}$$

Благодаря (VIII.63) установившееся решение линейного уравнения имеет вид

$$\sigma_0^* = \sigma_0 = \frac{\exp(-\hbar\mathscr{H}_0/kT)}{\mathrm{Sp}\{\exp(-\hbar\mathscr{H}_0/kT)\}}.$$

Предположим для простоты (на практике это предположение редко оправдывается), что температура решётки достаточно высока, чтобы можно было заменить $\exp(-\hbar\mathscr{F}/kT)$ линейным разложением $1 - \hbar\mathscr{F}/kT$, и что состояние системы спинов, описываемой матрицей плотности $\sigma^*(t)$, никогда не отклоняется значительно от состояния, которому соответствует одинаковая населённость всех спиновых энергетических уровней. В этом случае

$$\varrho^*(t) = \sigma^*(t)\mathscr{P}(\mathscr{F}) \approx a\left(\sigma^*(t) - \frac{1}{A}\frac{\hbar\mathscr{F}}{kT}\right), \tag{VIII.64}$$

где A — число степеней свободы системы спинов. Отсюда следует, что в правой части основного уравнения для σ^* появляется добавочный член

$$\int_0^\infty \overline{\left[\mathscr{H}_1^*(t),\ \left[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\ \frac{1}{A}\frac{\hbar\mathscr{F}}{kT}\right]\right]}\, d\tau. \tag{VIII.65}$$

Пренебрегая малыми мнимыми членами, его можно привести к виду

$$\frac{1}{2}\int_{-\infty}^\infty \overline{\left[\mathscr{H}_1^*(t),\ \left[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\ \frac{1}{A}\frac{\hbar\mathscr{F}}{kT}\right]\right]}\, d\tau.$$

Легко проверить, что

$$\int_{-\infty}^\infty \left[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\ \mathscr{H}_0 + \mathscr{F}\right] d\tau = i\int_{-\infty}^\infty \frac{d}{d\tau}\mathscr{H}_1^*(t-\tau)\, d\tau = 0.$$

Это равенство является следствием сохранения полной энергии $\mathscr{H}_0 + \mathscr{F}$. Поэтому $\mathscr{F}$ можно заменить на $-\mathscr{H}_0$ и, поскольку единичный оператор коммутирует с любым оператором, переписать этот член в виде

$$\int_0^\infty \overline{\left[\mathscr{H}_1^*(t),\ \left[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\ \left(1 - \frac{1}{A}\frac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}\right)\right]\right]}\, d\tau.$$

Тогда мы приходим к следующей форме основного уравнения:

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\int\limits_0^\infty \overline{\left[\mathscr{H}_1^*(t),\ \left[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\ \sigma^*-\sigma_0\right]\right]}\,d\tau. \tag{VIII.66}$$

Таким образом, подтверждается эмпирическое правило, согласно которому в релаксационном уравнении, полученном полуклассическим методом, σ^* должно быть заменено на $\sigma^* - \sigma_0$.

Ясно, что для большинства случаев данное доказательство не является строгим, ибо очень общее и необходимое требование $\exp(-\hbar\mathscr{F}/kT) \approx 1 - \hbar\mathscr{F}/kT$ приводит, согласно (VIII.62), к таким выражениям для функции корреляции (а следовательно, к таким выражениям для времён релаксации), которые не зависят от температуры. Фактически достаточно лишь потребовать выполнения значительно менее сильного условия

$$\left|\frac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}\right| \ll 1, \qquad \left|\sigma^* - \frac{1}{A}\right| \ll 1.$$

Будем исходить из уравнения

$$\begin{gathered}\frac{d\sigma^*}{dt} = -\operatorname{Sp}_f\left\{\int\limits_0^t \left[\mathscr{H}_1^*(t),\ \left[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\ \varrho^*\right]\right]d\tau\right\} \approx \\ \approx -\operatorname{Sp}_f\left\{\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left[\mathscr{H}_1^*(t),\ \left[\mathscr{H}_1^*(t'),\ \sigma^*\mathscr{P}(\mathscr{F})\right]\right]dt'\right\},\end{gathered} \tag{VIII.66а}$$

где $\mathscr{P}(\mathscr{F}) = ae^{-\beta\mathscr{F}}$ и $\beta = \hbar/kT$. Выражение (VIII.66а) можно переписать следующим образом:

$$\begin{gathered}-\operatorname{Sp}_f\left\{\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left[\mathscr{H}_1^*(t),\ \left[\mathscr{H}_1^*(t'),\ \sigma^*\right]\right]dt'\,\mathscr{P}(\mathscr{F}) - \right.\\ \left. -\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left[\mathscr{H}_1^*(t'),\ \mathscr{P}(\mathscr{F})\right]dt'\,\sigma^*\mathscr{H}_1^*(t) + \frac{1}{2}\mathscr{H}_1^*(t)\sigma^*\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left[\mathscr{H}_1^*(t'),\ \mathscr{P}(\mathscr{F})\right]dt'\right\}.\end{gathered} \tag{VIII.66б}$$

Рассмотрим матричный элемент

$$\begin{gathered}\left\langle \alpha f\left|\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left[\mathscr{H}_1^*(t'),\ \mathscr{P}(\mathscr{F})\right]dt'\right|\alpha' f'\right\rangle = \\ = \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{i(f+\alpha-f'-\alpha')t'}\,dt'\,\langle \alpha f|\mathscr{H}_1|\alpha' f'\rangle a\left(e^{-\beta f'} - e^{-\beta f}\right) = \\ = 2\pi a\delta(f+\alpha-f'-\alpha')\langle \alpha f|\mathscr{H}_1|\alpha' f'\rangle\left(e^{-\beta f'} - e^{-\beta f}\right).\end{gathered} \tag{VIII.66в}$$

Поскольку

$$\beta(f - f') = \beta(\alpha' - \alpha) \leqslant 1,$$

то (VIII.66в) можно переписать в виде

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(f+\alpha-f'-\alpha')t'}\,dt'\,\langle \alpha f|\mathscr{H}_1|\alpha' f'\rangle a e^{-\beta f'}\bigl(1-e^{-\beta(\alpha'-\alpha)}\bigr)\approx$$

$$\approx \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(f+\alpha-f'-\alpha')t'}\,dt'\,\langle \alpha f|\mathscr{H}_1|\alpha' f'\rangle a e^{-\beta f'}\beta(\alpha'-\alpha)\approx$$

$$\approx \int_{-\infty}^{\infty}\Bigl\langle \alpha f\Bigl|\bigl[\mathscr{H}_1^*(t'),\,\beta\mathscr{H}_0\bigr]\mathscr{P}(\mathscr{F})\Bigr|\alpha' f'\Bigr\rangle\,dt'\approx$$

$$\approx \int_{-\infty}^{\infty}\Bigl\langle \alpha f\Bigl|\mathscr{P}(\mathscr{F})\bigl[\mathscr{H}_1^*(t'),\,\beta\mathscr{H}_0\bigr]\Bigr|\alpha' f'\Bigr\rangle\,dt'.$$

Поэтому интеграл $\int_{-\infty}^{\infty}\bigl[\mathscr{H}_1^*(t'),\,\mathscr{P}(\mathscr{F})\bigr]\,dt'$ в (VIII.66б) можно заменить выражением

$$\int_{-\infty}^{\infty}\bigl[\mathscr{H}_1^*(t'),\,\beta\mathscr{H}_0\bigr]\mathscr{P}(\mathscr{F})\,dt'\approx -A\int_{-\infty}^{\infty}\bigl[\mathscr{H}_1^*(t'),\,\sigma_0\bigr]\mathscr{P}(\mathscr{F})\,dt',$$

где

$$\sigma_0\approx\frac{1}{A}(1-\beta\mathscr{H}_0)\approx\frac{e^{-\beta\mathscr{H}_0}}{\mathrm{Sp}\bigl\{e^{-\beta\mathscr{H}_0}\bigr\}}.$$

Таким образом, (VIII.66б) можно переписать в виде

$$-\,\mathrm{Sp}_f\Biggl\{\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\Bigl[\mathscr{H}_1^*(t),\,\bigl[\mathscr{H}_1^*(t'),\,\sigma^*\bigr]\Bigr]\,dt'\,\mathscr{P}(\mathscr{F})+$$

$$+\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\bigl[\mathscr{H}_1^*(t'),\,\sigma_0\bigr]A\sigma^*\mathscr{H}_1^*(t)\mathscr{P}(\mathscr{F})\,dt'-$$

$$-\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathscr{H}_1^*(t)\sigma^*A\bigl[\mathscr{H}_1^*(t'),\,\sigma_0\bigr]\,dt'\,\mathscr{P}(\mathscr{F})\Biggr\}.$$

Заменим $A\sigma^*$ в последних двух членах единицей согласно предположению $|\sigma^*-1/A|\ll$ $\ll 1$. Тогда (VIII.66б) примет вид

$$-\,\mathrm{Sp}_f\Biggl\{\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\Bigl[\mathscr{H}_1^*(t),\,\bigl[\mathscr{H}_1^*(t'),\,\sigma^*-\sigma_0\bigr]\Bigr]\mathscr{P}(\mathscr{F})\,dt'\Biggr\}.$$

Определение функции корреляции (VIII.62) должно быть заменено следующим:

$$g_{qq'}(\tau)=\overline{F^{(q)}(t)F^{(-q')}(t+\tau)}=\mathrm{Sp}\bigl\{e^{i\mathscr{F}t}F^{(q)}e^{-i\mathscr{F}t}e^{i\mathscr{F}(t+\tau)}F^{(-q')}e^{-i\mathscr{F}(t+\tau)}\mathscr{P}(\mathscr{F})\bigr\}=$$

$$=\frac{1}{\mathrm{Sp}_f\bigl\{e^{-\hbar\mathscr{F}/kT}\bigr\}}\sum_{f,\,f'}\bigl\langle f\bigl|F^{(q)}\bigr|f'\bigr\rangle\bigl\langle f'\bigl|F^{(-q')}\bigr|f\bigr\rangle e^{-i(f-f')\tau}e^{-\hbar f/kT};$$

здесь зависимость от температуры решётки становится явной.

§ 7. РЕЛАКСАЦИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Диполь-дипольное взаимодействие между двумя спинами I и S можно записать в виде

$$\hbar\mathscr{H}_1 = \sum_q F^{(q)}A^{(q)}, \tag{VIII.67}$$

где $F^{(q)}$ — случайные функции относительных положений двух спинов, а $A^{(q)}$ — операторы, действующие на спиновые переменные. Величины $F^{(q)}$ и $A^{(q)}$ удовлетворяют соотношениям $F^{(q)} = F^{(-q)*}$; $A^{(q)} = A^{(-q)\dagger}$. В рассматриваемом случае

$$F^{(1)} = \frac{\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi}}{r^3}, \quad F^{(2)} = \frac{\sin^2\theta\, e^{-2i\varphi}}{r^3}, \quad F^{(0)} = \frac{1-3\cos^2\theta}{r^3}, \tag{VIII.68}$$

$$\begin{aligned} A^{(0)} &= \alpha\left[-\frac{2}{3}\, I_zS_z + \frac{1}{6}(I_+S_- + I_-S_+)\right], \\ A^{(1)} &= \alpha(I_zS_+ + I_+S_z), \\ A^{(2)} &= \frac{1}{2}\,\alpha I_+S_+ \qquad \alpha = -\frac{3}{2}\,\gamma_I\gamma_S\hbar. \end{aligned} \tag{VIII.69}$$

Будем считать, что случайное изменение ориентации вектора $\mathbf{r}$ изотропно, так что

$$\begin{aligned} \overline{F^{(q)}(t)F^{(q')*}(t+\tau)} &= \delta_{qq'}G^{(q)}(\tau), \\ J^{(q)}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} G^{(q)}(\tau)e^{-i\omega\tau}\,d\tau. \end{aligned} \tag{VIII.70}$$

Основной гамильтониан $\hbar\mathscr{H}_0$ определяется выражением

$$\mathscr{H}_0 = \omega_I I_z + \omega_S S_z. \tag{VIII.71}$$

Найдём уравнение движения для величин $\langle\mathbf{I}\rangle$ и $\langle\mathbf{S}\rangle$, пропорциональных макроскопическим намагниченностям. Следует заметить, что если спины I и S одинаковы, то наблюдаемой величиной будет только сумма $\langle\mathbf{I}\rangle + \langle\mathbf{S}\rangle$, в то время как для разных спинов наблюдаются отдельно $\langle\mathbf{I}\rangle$ и $\langle\mathbf{S}\rangle$.

а. Одинаковые спины

Сначала получим уравнение, описывающее движение вектора продольной намагниченности, пропорционального $\langle I_z + S_z\rangle$. Это уравнение имеет вид

$$\frac{d}{dt}\langle I_z + S_z\rangle = -(a_z - a_0),$$

где $a_z = \mathrm{Sp}\{\sigma^*\mathscr{A}_z\}$, а оператор $\mathscr{A}_z$ определяется формулой (VIII.45) при $Q = I_z + S_z$. Для одинаковых спинов

$$\begin{aligned} \mathscr{H}_0 &= \omega_I(I_z + S_z), \\ e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(0)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} &= A^{(0)}, \\ e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(1)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} &= A^{(1)}e^{i\omega_I t}, \\ e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(2)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} &= A^{(2)}e^{2i\omega_I t}. \end{aligned}$$

Согласно формуле (VIII.45) (с целью подчеркнуть одинаковость спинов будем писать I' вместо S), $\mathscr{A}_z$ даётся соотношением

$$\begin{gathered}\mathscr{A}_z = \frac{1}{2}\, J^{(1)}(\omega_I)\Big[A^{(-1)},\ \big[A^{(1)},\ I_z + I'_z\big]\Big] + \text{Эрмит. сопр.} + \\ + \frac{1}{2}\, J^{(2)}(2\omega_I)\Big[A^{(-2)},\ \big[A^{(2)},\ I_z + I'_z\big]\Big] + \text{Эрмит. сопр.}\end{gathered} \tag{VIII.72}$$

Из обычных перестановочных соотношений между компонентами момента количества движения получим

$$\Big[A^{(-1)},\ \big[A^{(1)},\ I_z + I'_z\big]\Big] = 2\alpha^2 I_z I'^2_z + 2\alpha^2 I'_z I_z^2 - \alpha^2 (I_+ I'_- + I_- I'_+)(I_z + I'_z), \tag{VIII.73}$$

$$\Big[A^{(-2)},\ \big[A^{(2)},\ I_z + I'_z\big]\Big] = \alpha^2 I_z\big(I'^2_x + I'^2_y + I'_z\big) + \alpha^2 I'_z\big(I_x^2 + I_y^2 + I_z\big). \tag{VIII.73a}$$

В приближении достаточно высоких температур разность $\sigma^* - \sigma_0$ представляет собой бесконечно малую величину первого порядка; $\langle I_x\rangle$, $\langle I_y\rangle$, $\langle I_z\rangle$ — также малые величины первого порядка, и в том же приближении

$$\begin{gathered}\big\langle I_z I'^2_x\big\rangle \approx \langle I_z\rangle \frac{I(I+1)}{3}, \\ \langle I_z I'_z\rangle \approx \langle I_z I'_x\rangle \approx 0.\end{gathered}$$

Тогда из (VIII.69), (VIII.73) и (VIII.73a) получим

$$\langle \mathscr{A}_z\rangle \approx \frac{2\alpha^2}{3}\, I(I+1)\langle I_z + I'_z\rangle \big[J^{(1)}(\omega_I) + J^{(2)}(2\omega_I)\big]. \tag{VIII.74}$$

Легко проверить, что для частного случая спинов $1/2$ соотношение (VIII.74) строго справедливо.

Макроскопическое уравнение, описывающее спин-решёточную релаксацию, имеет следующий вид:

$$\frac{d}{dt}\langle I_z + I'_z\rangle = -\frac{1}{T_1}\big[\langle I_z + I'_z\rangle - \langle I_z + I'_z\rangle_0\big], \tag{VIII.75}$$

где

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\big[J^{(1)}(\omega_I) + J^{(2)}(2\omega_I)\big]. \tag{VIII.76}$$

Этот результат легко обобщить на случай, когда каждый спин I взаимодействует с несколькими идентичными спинами при условии, что их движения не коррелируются. Уравнение

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0)$$

оказывается ещё справедливым, а T_1 определяется соотношением

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\sum_k{}' \big[J^{(1)}_{ik}(\omega_I) + J^{(2)}_{ik}(2\omega_I)\big]. \tag{VIII.77}$$

Из уравнения (VIII.75) следует нетривиальный вывод, что изменение $M_z - M_0$ во времени, вызванное релаксацией, действительно выражается единственной экспонентой. Этот результат не зависит от предположения (которое обычно делается в таком

выводе, но не необходимо) о том, что состояние системы спинов описывается населённостями.

Временна́я зависимость амплитуды прецессирующей намагниченности в плоскости, перпендикулярной H_0, может быть исследована описанным методом. Предположим, что в момент $t = 0$ намагниченность направлена вдоль оси x лабораторной системы координат. В момент t её амплитуда представляется оператором

$$I_x \cos \omega_I t + I_y \sin \omega_I t = e^{-i\mathscr{H}_0 t} I_x e^{i\mathscr{H}_0 t}.$$

Его ожидаемое значение равно

$$\mathrm{Sp}\left\{e^{-i\mathscr{H}_0 t} I_x e^{i\mathscr{H}_0 t} \sigma\right\} \mathrm{Sp}\{I_x \sigma^*\} = \langle I_x \rangle^*,$$

а движение описывается уравнением

$$\frac{d}{dt}\langle I_x + I'_x \rangle^* = -\,\mathrm{Sp}\{\mathscr{A}_x \sigma^*\} = -\langle \mathscr{A}_x \rangle^*,$$

где $\mathscr{A}_x$ определяется соотношением

$$\begin{aligned} \mathscr{A}_x = \frac{1}{2}\, J^{(1)}(\omega_I)\Big[A^{(-1)},\, \big[A^{(1)},\, I_x + I'_x\big]\Big] + \text{Эрмит. сопр.} + \\ + \frac{1}{2}\, J^{(2)}(2\omega_I)\Big[A^{(-2)},\, \big[A^{(2)},\, I_x + I'_x\big]\Big] + \text{Эрмит. сопр.} + \\ + \frac{1}{2}\, J^{(0)}(0)\Big[A^{(0)},\, \big[A^{(0)},\, I_x + I'_x\big]\Big]. \end{aligned} \qquad \text{(VIII.78)}$$

В принципе вычисления точно такие же, как для случая релаксации вдоль оси z, поэтому мы приведём здесь лишь окончательный результат

$$\frac{d}{dt}\langle I_x + I'_x \rangle^* = -\frac{1}{T_2}\langle I_x + I'_x \rangle^*,$$

где

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1)\left[\frac{3}{8}\, J^{(2)}(2\omega_I) + \frac{15}{4}\, J^{(1)}(\omega_I) + \frac{3}{8}\, J^{(0)}(0)\right]. \qquad \text{(VIII.79)}$$

Когда в относительном некоррелированном движении принимают участие более чем два спина, формулу (VIII.79) можно обобщить, аналогично формуле (VIII.77).

Если время корреляции для случайного изменения $\mathscr{H}_1(t)$ много меньше ларморовского периода, то все спектральные плотности $J^{(k)}(\omega)$ в интересующей нас частотной области становятся независимыми от ω и равными $J^{(k)}(0)$. Если, кроме того, предположить, что время корреляции для всех рассматриваемых случайных величин также очень мало, то

$$J^{(0)} : J^{(1)} : J^{(2)} = \overline{\left|F^{(0)}\right|^2} : \overline{\left|F^{(1)}\right|^2} : \overline{\left|F^{(2)}\right|^2} = 6 : 1 : 4.$$

В этом случае из сравнения (VIII.76) и (VIII.79) немедленно следует, что $T_1 = T_2$. Более строгое доказательство последнего равенства может быть получено с помощью соотношений (VIII.44) и (VIII.45). Для бесконечно малых времён корреляции интеграл (VIII.44), определяющий скорость изменения $\langle Q \rangle^* = \mathrm{Sp}\{\sigma^* Q\}$, становится пропорциональным значению подынтегрального выражения для $\tau = 0$, т. е.

$$\overline{\Big[\mathscr{H}_1^*(t),\, \big[\mathscr{H}_1^*(t),\, Q\big]\Big]}.$$

Поскольку $\mathscr{H}_1(t)$ — стационарный случайный оператор, в этом выражении $\mathscr{H}_1(t)$ можно заменить на $\mathscr{H}_1(0)$. Тогда получим

$$\overline{\Big[e^{i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{H}_1(0)e^{-i\mathscr{H}_0 t},\ \big[e^{i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{H}_1(0)e^{-i\mathscr{H}_0 t},\ Q\big]\Big]}. \tag{VIII.80}$$

Однако в действительности оказывается, что выражение (VIII.80) не зависит от t и поэтому равно

$$\overline{\Big[\mathscr{H}_1(0),\ \big[\mathscr{H}_1(0),\ Q\big]\Big]}. \tag{VIII.81}$$

Этот вывод основан на том, что $\mathscr{H}_1$ не зависит от выбора оси квантования спинов, а оператор $e^{i\mathscr{H}_0 t} = e^{i\omega_I(I_z+I'_z)t}$ описывает поворот взаимодействующих спинов вокруг оси z.

Ясно, что поскольку не имеется предпочтительного направления для $\mathscr{H}_1$ результаты, полученные заменой Q в (VIII.81) на I_x, I_y, I_z, находятся друг из друга перестановкой индексов x, y, z и поэтому $T_1 = T_2$. Необходимо отметить ошибочность следующего утверждения, которое иногда встречается. В случае сильного сужения, когда все произведения $\omega_{\alpha\beta}\tau_c$ пренебрежимо малы, движение системы, подверженной случайному возмущению, в представлении взаимодействия является таким же, как если бы $\mathscr{H}_0$ совсем не существовало. Другими словами утверждается, что выражение (VIII.80) совпадает с (VIII.81); это, вообще говоря, не верно. Пример, иллюстрирующий вышеизложенное, вскоре встретится нам в связи с рассмотрением взаимодействия между неодинаковыми спинами. Даже для одинаковых спинов не подтверждается широко распространённое убеждение, что при очень быстром относительном случайном движении релаксация, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием, может быть описана одним временем релаксации. В качестве примера (не имеющего большой практической важности по причинам, которые вскоре станут ясными, но имеющего некоторый теоретический интерес) рассмотрим релаксацию, вызванную взаимным диполь-дипольным взаимодействием трёх или четырёх одинаковых спинов $1/2$, расположенных в углах жёсткого равностороннего треугольника или правильного четырёхугольника, вращающегося случайным образом. Дипольный гамильтониан можно записать в виде

$$\hbar\mathscr{H}_1 = \hbar\sum_{i<k,\,q} F_{ik}^{(q)} A_{ik}^{(q)}, \tag{VIII.82}$$

где F и A определяются соотношениями (VIII.68) и (VIII. 69), а индексы i и k относятся к разным спинам молекулы. По сравнению с предположением о существовании некоррелированных относительных движений взаимодействующих спинов, которое приводит к простой формуле (VIII.77), здесь возникает усложнение. Усложнение связано с тем обстоятельством, что вследствие движения молекулы как жёсткого тела имеет место корреляция между относительными движениями разных пар спинов, которая выражается условием

$$\overline{F_{ij}^{(q)}(t)F_{i'j'}^{(q)^*}(t+\tau)} \neq 0.$$

Опуская длинные вычисления [4], которые после того как получено правильное описание случайного движения твёрдого тела представляют собой прямое развитие общего формализма, приведём окончательный результат для изменения z-составляющей намагниченности M_z со временем. Результат получен в предельном случае, когда $\omega_I\tau_c \ll$ $\ll 1$, и в предположении, что начальное распределение спиновых населённостей является больцмановским. Для трёх спинов имеем

$$M_z(t) - M_0 = \big[M_z(0) - M_0\big]\big(ae^{-\alpha t/T_1} + be^{-\beta t/T_1}\big), \tag{VIII.83}$$

где T_1 — время релаксации в отсутствие корреляции между относительными движениями различных пар спинов, определяемое формулой (VIII.77),а коэффициенты a, α, b, β равны

$$\begin{aligned} a &= \frac{183 - 23\sqrt{61}}{366} = 0{,}008, \\ \alpha &= \frac{3\bigl(19 - \sqrt{61}\bigr)}{80} = 0{,}42, \\ b &= \frac{183 + 23\sqrt{61}}{366} = 0{,}992, \\ \beta &= \frac{3\bigl(19 + \sqrt{61}\bigr)}{80} = 1{,}005. \end{aligned} \tag{VIII.84}$$

Если подставить в (VIII.83) значения $a = 0$, $b = \beta = 1$, то получается одна экспонента, служащая хорошим приближением точной формулы. Отклонение от этой экспоненты, пропорциональное a, было бы очень трудно обнаружить экспериментально. Уравнение (VIII.83) при тех же предположениях описывает изменение продольной намагниченности и для системы из четырёх спинов $^1/_2$, однако коэффициенты в этом случае становятся равными

$$\begin{aligned} a &= \frac{23 - 2\sqrt{115}}{46} = 0{,}035, \\ \alpha &= \frac{70 + \sqrt{115}}{60} = 1{,}35, \\ b &= \frac{23 + 2\sqrt{115}}{46} = 0{,}965, \\ \beta &= \frac{70 - \sqrt{115}}{60} = 0{,}99. \end{aligned} \tag{VIII.85}$$

Хотя коэффициент a в поправочном члене несколько больше, чем в случае трёх спинов, экспериментально обнаружить этот член нисколько не легче ввиду более быстрого его затухания, вызванного большим значением α.

б. Неодинаковые спины

Основной гамильтониан для случая неодинаковых спинов имеет вид $\hbar\mathscr{H}_0 = \hbar(\omega_I I_z + \omega_S S_z)$, где $\omega_I \neq \omega_S$. Величины $A_p^{(q)}$, входящие в (VIII.38), определяются следующим соотношением:

$$e^{i\mathscr{H}_0 t} A^{(0)} e^{-i\mathscr{H}_0 t} = -\frac{2\alpha}{3}\, I_z S_z + \frac{1}{6}\,\alpha I_+ S_- e^{i(\omega_I - \omega_S)t} + \frac{1}{6}\,\alpha I_- S_+ e^{-i(\omega_I - \omega_S)t}.$$

Откуда

$$\begin{gathered} A_1^{(0)} = -\frac{2\alpha}{3}\, I_z S_z, \qquad A_2^{(0)} = \frac{1}{6}\,\alpha I_+ S_-, \qquad A_3^{(0)} = \frac{1}{6}\,\alpha I_- S_+, \\ \omega_1^{(0)} = 0, \qquad \omega_2^{(0)} = \omega_I - \omega_S, \qquad \omega_3^{(0)} = \omega_S - \omega_I, \\ e^{i\mathscr{H}_0 t} A^{(1)} e^{-i\mathscr{H}_0 t} = \alpha I_+ S_z e^{i\omega_I t} + \alpha I_z S_+ e^{i\omega_S t}, \\ A_1^{(1)} = \alpha I_+ S_z, \qquad A_2^{(1)} = \alpha I_z S_+, \\ \omega_1^{(1)} = \omega_I, \qquad \omega_2^{(1)} = \omega_S, \\ e^{i\mathscr{H}_0 t} A^{(2)} e^{-i\mathscr{H}_0 t} = \frac{1}{2}\,\alpha I_+ S_+ e^{i(\omega_I + \omega_S)t}, \\ \omega_1^{(2)} = \omega_I + \omega_S, \end{gathered} \tag{VIII.86}$$

В уравнении

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\left(a_z^I - a_0^I\right),$$

где

$$a_z^I = \left\langle \mathscr{A}_z^I \right\rangle^* = \mathrm{Sp}\left\{\sigma^* \mathscr{A}_z^I\right\},$$

величины $\mathscr{A}_z^I$ определяются формулами (VIII.45) и (VIII.86):

$$2\mathscr{A}_z^I = \frac{\alpha^2}{36}\,J^{(0)}(\omega_I - \omega_S)\Big[I_- S_+,\ \big[I_+ S_-,\ I_z\big]\Big] + \text{Эрмит. сопр.}+$$
$$+\alpha^2\,J^{(1)}(\omega_I)\Big[I_- S_z,\ \big[I_+ S_z,\ I_z\big]\Big] + \text{Эрмит. сопр.}+$$
$$+\frac{\alpha^2}{4}\,J^{(2)}(\omega_I + \omega_S)\Big[I_- S_-,\ \big[I_+ S_+,\ I_z\big]\Big] + \text{Эрмит. сопр.}$$

Вычисляя различные коммутаторы и пренебрегая (как и выше) членами второго порядка, находим

$$\left\langle \mathscr{A}_z^I \right\rangle^* = \gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2\left\{\langle I_z\rangle S(S+1)\left[\frac{J^{(0)}(\omega_I - \omega_S)}{12} + \frac{3}{2}\,J^{(1)}(\omega_I) + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{3}{4}\,J^{(2)}(\omega_I + \omega_S)\right] + \langle S_z\rangle I(I+1)\left[\frac{-J^{(0)}(\omega_I - \omega_S)}{12} + \frac{3}{4}\,J^{(2)}(\omega_I + \omega_S)\right]\right\}.$$

Аналогичное выражение для $\langle \mathscr{A}_z^S\rangle^*$ находится простой заменой индексов I на S. Таким образом, получаем связанные уравнения

$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_z\rangle}{dt} &= -\frac{1}{T_1^{II}}\big(\langle I_z\rangle - I_0\big) - \frac{1}{T_1^{IS}}\big(\langle S_z\rangle - S_0\big), \\ \frac{d\langle S_z\rangle}{dt} &= -\frac{1}{T_1^{SI}}\big(\langle I_z\rangle - I_0\big) - \frac{1}{T_1^{SS}}\big(\langle S_z\rangle - S_0\big), \end{aligned} \qquad \text{(VIII.87)}$$

в которых T_1^{II} и T_1^{IS} находятся из выражений

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1^{II}} &= \gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)\left[\frac{1}{12}\,J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2}\,J^{(1)}(\omega_I) + \frac{3}{4}\,J^{(2)}(\omega_I + \omega_S)\right], \\ \frac{1}{T_1^{IS}} &= \gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 I(I+1)\left[-\frac{1}{12}\,J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{4}\,J^{(2)}(\omega_I + \omega_S)\right]. \end{aligned} \qquad \text{(VIII.88)}$$

Подобные же выражения можно записать и для T_1^{SS}, T_1^{SI}, заменяя в (VIII.88) индексы I на S. Уравнения (VIII.87) обладают замечательной особенностью. Поляризации спинов S и I связаны таким образом, что радиочастотное поле, например частоты ω_I, действуя на $\langle I_z\rangle$, будет также влиять и на $\langle S_z\rangle$. Важные физические следствия, вытекающие из этой особенности, будут рассмотрены ниже. Легко проверить, что при условиях сильного сужения справедливо равенство

$$\frac{1/T_1^{II}}{1/T_1^{IS}} = \frac{S(S+1)}{I(I+1)}.$$

Теперь, если ввести обозначения

$$i_z = \frac{\langle I_z\rangle}{I(I+1)}, \qquad s_z = \frac{\langle S_z\rangle}{S(S+1)},$$

то (VIII.87) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \frac{di_z}{dt} &= -\frac{1}{T_1^{II}}\left[(i_z - i_0) + \frac{1}{2}(s_z - s_0)\right], \\ \frac{ds_z}{dt} &= -\frac{1}{T_1^{SS}}\left[(s_z - s_0) + \frac{1}{2}(i_z - i_0)\right]. \end{aligned} \tag{VIII.88a}$$

Интересная ситуация возникает в случае, когда спин S представляет собой электронный спин, принадлежащий иону или молекуле, содержащей другой ядерный спин K. Статическое взаимодействие между спинами $\mathbf{S}$ и $\mathbf{K}$, приводящее к возникновению сверхтонкой структуры, описывается гамильтонианом $\hbar A(\mathbf{S}\cdot\mathbf{K})$.

В условиях сильного сужения первое уравнение (VIII.87), определяющее скорость изменения $\langle I_z\rangle$, всё ещё остаётся справедливым и поэтому имеет такую же форму, как и в отсутствие взаимодействия $\hbar A(\mathbf{S}\cdot\mathbf{K})$. В этом легко убедиться из уравнения (VIII.45a), в котором можно положить $Q = I_z$ если учесть, что I_z коммутирует с добавочным членом $A(\mathbf{S}\cdot\mathbf{K})$, введённым в гамильтониан $\mathscr{H}_0$, а B, определённое выражением (VIII.46), не зависит от $\mathbf{K}$, если пренебречь прямым взаимодействием $\mathbf{I}$ с $\mathbf{K}$. Соответствующие примеры будут рассмотрены ниже.

Аналогичные уравнения могут быть получены для амплитуд прецессирующей намагниченности спинов I и S, которые соответственно пропорциональны $\langle I_x\rangle^* = \mathrm{Sp}\{\sigma^* I_x\}$ и $\langle S_x\rangle^* = \mathrm{Sp}\{\sigma^* S_x\}$ Из (VIII.45) и (VIII.86) находим

$$\frac{d}{dt}\langle I_x\rangle^* = -\left\langle \mathscr{A}_x^I\right\rangle^*,$$

где

$$\begin{aligned} 2\mathscr{A}_x^I = \frac{4\alpha^2}{6}\, J^{(0)}(0)\Big[I_zS_z,\ \big[I_zS_z,\ I_x\big]\Big] + \\ + \frac{\alpha^2}{36}\, J^{(0)}(\omega_I - \omega_S)\Big[I_-S_+,\ \big[I_+S_-,\ I_x\big]\Big] + \text{Эрмит. сопр.} + \\ + \alpha^2 J^{(1)}(\omega_I)\Big[I_-S_z,\ \big[I_+S_z,\ I_x\big]\Big] + \text{Эрмит. сопр.} + \\ + \alpha^2 J^{(0)}(\omega_S)\Big[I_zS_-,\ \big[I_zS_+,\ I_x\big]\Big] + \text{Эрмит. сопр.} + \\ + \frac{\alpha^2}{4}\, J^{(2)}(\omega_I + \omega_S)\Big[I_-S_-,\ \big[I_+S_+,\ I_x\big]\Big] + \text{Эрмит. сопр.} \end{aligned}$$

Вычисляя коммутаторы, получаем уравнение

$$\frac{d}{dt}\langle I_x\rangle^* = -\frac{1}{T_2^I}\langle I_x\rangle^*,$$

в котором T_2^I определяется выражением

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2^I} = \gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)\bigg[\frac{1}{6}\, J^{(0)}(0) + \frac{1}{24}\, J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + \\ + \frac{3}{4}\, J^{(1)}(\omega_I) + \frac{3}{2}\, J^{(1)}(\omega_S) + \frac{3}{8}\, J^{(2)}(\omega_I + \omega_S)\bigg]. \end{aligned} \tag{VIII.89}$$

Аналогичное уравнение для $\langle S_x\rangle^*$ получается заменой индексов I на S. Как и при одинаковых спинах, легко показать, что для очень малых времён корреляции $1/T_2^I = 1/T_1^{II}$. Однако в этом случае изотропия релаксации не является полной, ибо, хотя амплитуды продольных намагниченностей двух сортов спинов, пропорциональные

$\langle I_z \rangle$ и $\langle S_z \rangle$, связаны между собой, амплитуды их поперечных намагниченностей, прецессирующих с весьма различными частотами ω_I и ω_S, не связаны.

Эффект $^3/_2$. Если в случае «сильного сужения» сравнить значения T_2, которые получаются из формулы (VIII.79), учитывающей взаимодействие между одинаковыми спинами, и формулы (VIII.89), учитывающей взаимодействие между разными спинами, то при прочих равных условиях (в частности, для одинаковых спинов) легко найти

$$\frac{(1/T_2)_{\text{одинаковые спины}}}{(1/T_2)_{\text{разные спины}}} = \frac{3}{2}. \tag{VIII.90}$$

Таким образом, взаимодействие между одинаковыми спинами сильнее влияет на затухание поперечной намагниченности, чем взаимодействие между разными спинами. Этот эффект во многом напоминает эффект уширения в жёсткой решётке.

в. Функции корреляции, определяемые случайным молекулярным вращательным или поступательным движением

Нам остаётся выбрать модель для представления беспорядочного движения носителей ядерного спина и рассчитать функции корреляции трёх случайных функций $F^{(0)}$, $F^{(1)}$ и $F^{(2)}$, а также найти Фурье-преобразования этих функций корреляции.

Удобно ввести приведённые функции корреляции

$$\widetilde{g}^{(i)}(\tau) = \frac{G^{(i)}(\tau)}{G^{(i)}(0)}$$

и их Фурье-преобразования $\widetilde{\mathscr{J}}^{(i)}(\omega)$.

Грубое, но удобное предположение, которое мы будем часто делать и которое в определённых случаях справедливо, заключается в том, что приведённая функция корреляции $\widetilde{g}(\tau)$ одинакова для $G^{(0)}$, $G^{(1)}$, $G^{(2)}$ и может быть представлена экспонентой $\exp(-|\tau|/\tau_c)$. Постоянная τ_c, названная временем корреляции, является характеристикой среды. В этом случае Фурье-преобразование приведённой функции корреляции имеет вид

$$\widetilde{\mathscr{J}}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}. \tag{VIII.91}$$

Из (VIII.91) следует, что $\widetilde{\mathscr{J}}$ для данной частоты ω имеет максимум при $\tau_c = 1/\omega$. Поэтому для постоянной интегральной интенсивности

$$G(0) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} J(\omega)\, d\omega$$

релаксационного спектра скорость вынужденных релаксационных переходов максимальна, когда время корреляции τ_c порядка $1/\omega$, т. е. порядка ларморовского периода. Она уменьшается и падает до нуля как для очень малых, так и для очень больших по сравнению с $1/\omega$ времён τ_c. Существование такого оптимума физически понятно и не является только следствием специального выбора спектральной плотности в форме (VIII.91). Грубо говоря, спектральное распределение обрезается на частоте $\omega^* \sim 1/\tau_c$ и более или менее постоянно для $\omega < \omega^*$. Если ω^* значительно меньше ларморовской частоты ω, то интенсивность сильно падает и $1/T_1$ очень мало. Если $\omega^* \gg \omega$ и, спектральная плотность постоянна в очень широкой полосе частот и так как интегральная интенсивность спектра постоянна, то $J(\omega)$ и $1/T_1$ будут соответственно малы. Таким образом, оптимум должен существовать для промежуточного значения $\omega^* \sim 1/\tau_c$.

Среди взаимодействий, ответственных за спин-решёточную релаксацию, полезно различать внутримолекулярные взаимодействия и междумолекулярные взаимодействия спинов разных молекул.

Изменение дипольного взаимодействия спинов внутри молекулы обусловлено почти исключительно вращением молекулы, а изменение расстояния между спинами благодаря колебаниям молекулы пренебрежимо мало. При рассмотрении взаимодействий между молекулами должны быть рассмотрены как их относительные перемещения, так и их характерные вращения. Чтобы избежать чрезмерного усложнения выводов, мы будем пренебрегать последними по сравнению с первыми.

В качестве примера рассмотрим молекулу, содержащую два одинаковых спина $1/2$, например молекулу воды. Будем предполагать, что различные броуновские движения молекул правильно описываются уравнением диффузии.

1. Вращение. Пусть θ и φ — полярные углы, определяющие направление оси, соединяющей протоны, а $\Psi(\theta,\, \varphi,\, t) = \Psi(\Omega,\, t)$ — вероятность ориентации этой оси в направлении Ω в момент t.

Следуя Дебаю, предположим, что вращение молекулы можно рассматривать как вращение твёрдой сферы радиуса a в среде, имеющей вязкость η, и что это вращение может быть описано диффузионным уравнением

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{D_s}{a^2}\,\Delta_s \Psi, \tag{VIII.92}$$

где Δ_s — оператор Лапласа для поверхности сферы. Коэффициент диффузии для случая вращения D_s определяется формулой Стокса:

$$D_s = \frac{kT}{8\pi a\eta}. \tag{VIII.93}$$

Чтобы вычислить функции корреляции случайных функций $F^{(0)}F^{(1)}F^{(2)}$ по формуле (VIII.14), необходимо знать функцию $P(\Omega,\, \Omega_0,\, t)$, которая определяет вероятность того, что ось, соединяющая два спина, имеет ориентацию Ω в момент t, если в нулевой момент времени она имеет ориентацию Ω_0.

Функция $P(\Omega,\, \Omega_0,\, t)$ представляет собой решение уравнения (VIII.92), которое удовлетворяет начальному условию

$$\Psi(\Omega,\, 0) = \delta(\Omega - \Omega_0). \tag{VIII.94}$$

Будем искать решение (VIII.92) в виде разложения по сферическим функциям

$$\Psi(\Omega,\, t) = \sum c_l^m(t) Y_l^m(\Omega). \tag{VIII.95}$$

Подставляя (VIII.95) в (VIII.92) и учитывая соотношение $\Delta_s Y_l^m(\Omega) = -l(l+1)Y_l^m(\Omega)$, а также ортогональность сферических функций, получаем уравнение

$$\frac{dc_l^m}{dt} = -\frac{D_s}{a^2}\,l(l+1)c_l^m, \tag{VIII.96}$$

решение которого, если ввести обозначение τ_l,

$$\frac{D_s}{a^2}\,l(l+1) = \frac{1}{\tau_l}, \tag{VIII.97}$$

имеет вид

$$c_l^m(t) = c_l^m(0)e^{-t/\tau_l}. \tag{VIII.98}$$

Разложение функции $\delta(\Omega-\Omega_0)$ по сферическим функциям хорошо известно (и, более того, может быть немедленно получено из определения δ-функции):

$$\delta(\Omega-\Omega_0)=\sum_{l,m} Y_l^{m*}(\Omega_0)Y_l^m(\Omega), \tag{VIII.99}$$

откуда

$$c_l^m(0)=Y_l^{m*}(\Omega_0)$$

и

$$P(\Omega,\Omega_0,t)=\sum_{l,m} Y_l^{m*}(\Omega_0)Y_l^m(\Omega)e^{-t/\tau_l}. \tag{VIII.100}$$

Используя формулу (VIII.13), относительно которой нужно заметить, что вероятность $p(\Omega_0)$ a priori постоянна и равна $1/4\pi$, получим для функции корреляции случайной функции выражение

$$G(t)=\frac{1}{4\pi}\iint F^*(\Omega)F(\Omega_0)\sum_{l,m} Y_l^{m*}(\Omega_0)Y_l^m(\Omega)e^{-t/\tau_l}\,d\Omega\,d\Omega_0. \tag{VIII.101}$$

Случайные функции $F^{(1)}$ и $F^{(2)}$ связаны с нормированными сферическими функциями $Y_l^m(\Omega)$ соотношениями

$$\begin{aligned} F^{(1)}(\Omega)&=\frac{1}{b^3}\sqrt{\frac{8\pi}{15}}\,Y_2^{(1)}(\Omega),\\ F^{(2)}(\Omega)&=\frac{1}{b^3}\sqrt{\frac{32\pi}{15}}\,Y_2^{(2)}(\Omega), \end{aligned} \tag{VIII.102}$$

где b — расстояние между двумя спинами в молекуле. Подставляя эти выражения в (VIII.101), немедленно получаем

$$G^{(1)}(t)=\frac{1}{b^6}\,\frac{2}{15}\,e^{-|t|/\tau_2},\qquad G^{(2)}(t)=\frac{1}{b^6}\,\frac{8}{15}\,e^{-|t|/\tau_2}, \tag{VIII.103}$$

откуда

$$J^{(1)}(\omega)=\frac{1}{b^6}\,\frac{4}{15}\,\frac{\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2},\qquad J^{(2)}(\omega)=\frac{1}{b^6}\,\frac{16}{15}\,\frac{\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2}. \tag{VIII.104}$$

Таким образом, в случае вращения форма функции корреляции $e^{-|t|/\tau_2}$ является следствием уравнения диффузии.

Согласно (VIII.76), спин-решёточное время релаксации, обусловленной вращательным движением, определяется выражением

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{вр}}=\frac{2}{5}\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{b^6}\,I(I+1)\left[\frac{\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2}+\frac{4\tau_2}{1+4\omega^2\tau_2^2}\right]. \tag{VIII.105}$$

Если время τ_2 значительно меньше ларморовского периода $2\pi/\omega$, то

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{вр}}=\frac{2\gamma^4\hbar^2}{b^6}\,I(I+1)\tau_2$$

или для спина $1/2$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{вр}} = \frac{3}{2}\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{b^6}\,\tau_2 = 2\pi\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{b^6}\,\frac{a^3\eta}{kT}. \qquad \text{(VIII.106)}$$

Время корреляции $\tau_2 = 4\pi\eta a^3/3kT$ связано с временем корреляции Дебая τ_1 формулой $\tau_1 = 3\tau_2$. Действительно, Дебая интересовала ориентация молекул с постоянным дипольным моментом, и случайная функция, корреляцию которой он изучал, была сферической функцией первого порядка. Результаты Дебая получаются из (VIII.97), если положить $l = 1$; тогда $\tau_1 = 3\tau_2$.

2. Поступательное движение. Снова будем предполагать, что уравнение диффузии пригодно для описания движения молекул. Чтобы описать спин-спиновое взаимодействие спинов в разных молекулах, можно либо рассматривать взаимодействия между отдельными спинами этих молекул, либо сложить спины в каждой молекуле и рассматривать взаимодействия между результирующими молекулярными спинами. Легко показать, что в используемом нами приближении оба метода дают одинаковые результаты. Действительно, величина $1/T_1$ пропорциональна произведению $NI(I+1)$, где N — число спинов в 1 *см*^{3}. Если рассматривать отдельные спины $1/2$, то это произведение равно $3N/4$. При рассмотрении же молекулярных спинов одна четвёртая часть молекул будет иметь спин, равный нулю, и не даст вклада в релаксацию, а три четверти молекул имеют спин, равный 1, и, поскольку плотность молекул равна половине плотности спинов $1/2$, дадут вклад, пропорциональный

$$\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}\,NI(I+1) = \frac{3N}{4},$$

т. е. такой же как и отдельные спины.

Решение диффузионного уравнения

$$\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},\,t)}{\partial t} = D\Delta\Psi,$$

где $\Psi(\mathbf{r},\,0) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ определяется известной формулой теории диффузии

$$\Psi(\mathbf{r},\,\mathbf{r}_0,\,t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}}\exp\left\{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2}{4Dt}\right\}. \qquad \text{(VIII.107)}$$

Если через $\mathbf{r}$ обозначить вектор $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, соединяющий две одинаковые молекулы, которые диффундируют друг относительно друга, а не радиус-вектор молекулы, диффундирующей относительно фиксированной точки, то это приведёт только к замене в (VIII.107) Dt на $2Dt$:

$$P(\mathbf{r},\,\mathbf{r}_0,\,t) = \frac{1}{(8\pi Dt)^{3/2}}\exp\left\{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2}{8Dt}\right\}. \qquad \text{(VIII.108)}$$

Функция корреляции любой из трёх функций $F^{(0)}$, $F^{(1)}$, $F^{(2)}$ будет определяться формулой

$$G^{(m)}(t) = \frac{\alpha^{(m)}N}{(8\pi Dt)^{3/2}}\iint\frac{Y_2^{m*}(\Omega_0)}{r_0^3}\,\frac{Y_2^m(\Omega)}{r^3}\exp\left\{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|^2}{8Dt}\right\}d^3r_0\,d^3r, \qquad \text{(VIII.109)}$$

где

$$\alpha^{(1)} = \frac{8\pi}{15}, \qquad \alpha^{(2)} = \frac{32\pi}{15}, \qquad \alpha^{(0)} = \frac{48\pi}{15}.$$

При интегрировании (VIII.109) нужно учесть, что r и r_0 не могут быть меньше предельного значения d — наименьшего расстояния, на которое сближаются молекулы. Если рассматривать молекулы как сферы радиуса a, то $d = 2a$.

Чтобы проинтегрировать (VIII.109), воспользуемся Фурье-разложением $\exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2/8Dt)$; тогда

$$\exp\left\{-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2}{8Dt}\right\} = \left(\frac{4Dt}{2\pi}\right)^{3/2} \int e^{-2Dt\boldsymbol{\varrho}^2} e^{i\boldsymbol{\varrho}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)}\, d^3\varrho. \qquad \text{(VIII.110)}$$

Затем заменим $e^{i\boldsymbol{\varrho}\cdot\mathbf{r}}$ и $e^{i\boldsymbol{\varrho}\cdot\mathbf{r}_0}$ их классическим разложением

$$e^{i\boldsymbol{\varrho}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi\sqrt{\frac{\pi}{2\varrho r}} \sum_{m,\, l} i^l Y_l^{m*}(\Omega) Y_l^m(\Omega') J_{l+1/2}(\varrho r), \qquad \text{(VIII.111)}$$

где угол $\boldsymbol{\Omega}'$ определяет ориентацию вектора $\boldsymbol{\varrho}$, а $J_{l+1/2}$ — функции Бесселя. Разложение для $e^{-i\boldsymbol{\varrho}\cdot\mathbf{r}_0}$ аналогично. Подставляя (VIII.110) и (VIII.111) в (VIII.109) и учитывая ортогональность сферических функций, получаем

$$G(t) = N\int_0^\infty d\varrho\, \varrho \exp(-2Dt\varrho^2) \left[\int_d^\infty dr\, \frac{J_{5/2}(\varrho r)}{r^{3/2}}\right]^2. \qquad \text{(VIII.112)}$$

Интеграл в скобках хорошо известен и равен $\sqrt{\varrho}(\varrho d)^{-3/2} J_{3/2}(\varrho d)$, поэтому, обозначая $\varrho d = u$, получаем

$$G(t) = \frac{N}{d^3}\int_0^\infty \left[J_{3/2}(u)\right]^2 \exp\left(-\frac{2Du^2t}{d^2}\right) \frac{du}{u}. \qquad \text{(VIII.113)}$$

Фурье-компонента $J(\omega)$ функции $G(t)$ вычисляется непосредственно

$$J(\omega) = \frac{N}{dD}\int_0^\infty \frac{\left[J_{3/2}(u)\right]^2}{u^3} \frac{du}{1 + \omega^2\tau^2/u^4} = \frac{N}{dD}\int_0^\infty \left[J_{3/2}(u)\right]^2 \frac{u\, du}{u^4 + \omega^2\tau^2}, \qquad \text{(VIII.114)}$$

где

$$\tau = \frac{d^2}{2D}.$$

Принимая $d = 2a$ и определяя D по формуле Стокса $D = kT/6\pi a\eta$, справедливой для трансляционной диффузии жёсткой сферы, получаем

$$\tau = \frac{12\pi a^3\eta}{kT} = 9\tau_2.$$

Предположим, что $\omega\tau \ll 1$ — часто встречающийся на практике случай. (Обсуждение общего случая дано в гл. X, § 7.) Тогда в интеграле (VIII.114) можно заменить $1 + \omega^2\tau^2/u^4$ единицей, за исключением очень малых значений u, которые дают ничтожный вклад в интеграл.

Значение интеграла $\int_0^\infty \left[J_{3/2}(u)\right]^2 u^{-3}\, du$ хорошо известно, он равен $2/15$, откуда

$$J(\omega) = J(0) = \frac{2}{15}\frac{N}{dD} = \frac{2\pi}{5}\frac{N\eta}{kT}. \qquad \text{(VIII.114a)}$$

Согласно (VIII.109),

$$J^{(1)} = \frac{8\pi}{15} J, \qquad J^{(2)} = \frac{32\pi}{15} J,$$

и

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{пост}} = \frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\left[J^{(1)} + J^{(2)}\right]$$

или для спинов $1/2$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{пост}} = \frac{6\pi^2}{5}\gamma^4\hbar^2\,\frac{N\eta}{kT} = \frac{\pi}{5}\,\frac{N\gamma^4\hbar^2}{aD}. \qquad \text{(VIII.115)}$$

Из сравнения (VIII.106) и (VIII.115) следует

$$\frac{(1/T_1)_{\text{пост}}}{(1/T_1)_{\text{вр}}} = \frac{3\pi}{5}\,\frac{Nb^6}{a^3}. \qquad \text{(VIII.116)}$$

Приведённый метод расчёта времён релаксации, вызванной относительным поступательным движением молекул, легко применить к важной задаче теории ядерной релаксации, а именно к задаче о влиянии растворённых парамагнитных примесей. Выше было показано (см. (VIII.87) и (VIII.89)), что хотя взаимодействие со спином другого рода приводило для ядерного спина к одному времени поперечной релаксации, для продольной релаксации задача значительно усложняется, так как необходимо использовать систему связанных уравнений (VIII.87).

Однако если спин S является электронным спином, то характерный для него релаксационный механизм обеспечивает более быструю релаксацию, чем механизм, обусловленный его связью с ядерным спином I; поэтому допустимо предположить, что $\langle S_z\rangle = S_0$ и пренебречь в первом уравнении (VIII.87) членом, пропорциональным $(\langle S_z\rangle - S_0)$. В этом случае продольная релаксация спинов I также может быть описана одним временем релаксации: $T_1 = T_1^{II}$ (формула (VIII.88)).

В формуле (VIII.88) величина $\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)$ представляет собой квадрат магнитного момента парамагнитного иона. Эта формула справедлива без изменений лишь для ионов в S-состоянии, например Mn^{2+} или Fe^{3+}, которые не имеют орбитального магнетизма. Для других ионов $\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)$ необходимо заменить величиной $\langle\mu^2\rangle$ — средним квадратом магнитного момента иона. Чтобы использовать для вычисления $\langle\mu^2\rangle$ результаты экспериментов по электронному парамагнитному резонансу или результаты измерения восприимчивости, необходимо помнить, что в экспериментах по ядерной релаксации, вызванной ионами, в электронном парамагнитном резонансе, и при измерениях восприимчивости по существу мы имеем дело с разными величинами $\langle\mu^2\rangle$. Для парамагнитного иона с энергетическими уровнями $E_1, E_2, \ldots, E_n$ величина $\langle\mu^2\rangle$ (которая встречается в ядерной релаксации) определяется формулой

$$\langle\mu^2\rangle = \sum_i p_i \langle\mu^2\rangle_i, \qquad \text{(VIII.117)}$$

где $\langle\mu^2\rangle_i$ — ожидаемое значение оператора M^2 в состоянии E_i, а

$$p_i = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\sum\limits_i \exp(-E_i/kT)}$$

— населённость этого состояния.

Электронный резонанс часто приходиться наблюдать при низкой температуре, и поэтому он даёт информацию лишь относительно основного состояния, например значение гиромагнитного фактора g_0 для этого состояния, которое позволяет оценить лишь первый член $\langle\mu^2\rangle_0$ в формуле (VIII.117).

Наконец, измерения восприимчивости дают более сложную величину, которая равна среднему значению $\langle M_z\rangle$ во внешнем поле $H_z = H_0$. Ван-Флек показал, что если первый возбуждённый уровень отстоит от основного на расстояние $E_1 - E_0 \gg kT$, то восприимчивость представляет собой сумму двух членов, первый из которых (член Кюри) равен $N\langle\mu^2\rangle_0/3kT$, а второй (член Ван-Флека) не зависит от температуры и равен

$$\frac{2N}{3}\sum_{n\neq 0}\frac{\left|\langle 0|M_z|n\rangle\right|^2}{E_n - E_0}.$$

Если $E_n - E_0$ не велико по сравнению с kT, то изменение восприимчивости с температурой значительно более сложное.

Обратная величина ядерного времени релаксации пропорциональна восприимчивости иона лишь при температурах, при которых член Ван-Флека пренебрежимо мал.

Для вычисления T_1^{II} сделаем ряд упрощающих предположений. Будем считать, что каждый ион можно рассматривать как сферу того же самого радиуса, какой имеет молекула воды, что уравнение диффузии правильно описывает их движение и что постоянная $\tau = d^2/2D$ мала по сравнению с ларморовским периодом парамагнитных ионов (последнее предположение в случае сильных полей спорно). Тогда из формулы (VIII.88)

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_I^2\langle\mu^2\rangle\left[\frac{J^{(0)}}{12} + \frac{3}{2}J^{(1)} + \frac{3}{4}J^{(2)}\right],$$

где

$$J^{(0)} : J^{(1)} : J^{(2)} = 6 : 1 : 4,$$

получим

$$\frac{1}{T_1} = \frac{16\pi^2}{15}N_{\text{ион}}\langle\mu^2\rangle\frac{\gamma_I^2\eta}{kT} = \frac{16\pi^2}{15}N_{\text{ион}}\gamma_S^2\hbar^2 S'(S'+1)\frac{\gamma_I^2\eta}{kT}. \qquad \text{(VIII.118)}$$

Здесь S' — безразмерное число, определяемое соотношением

$$\gamma_S^2\hbar^2 S'(S'+1) = \langle\mu^2\rangle.$$

Формулу (VIII.118) можно изменить таким образом, чтобы учесть разницу в радиусах и подвижности между парамагнитными ионами и молекулами воды. Поскольку мы считаем, что их движение правильно описывается законами диффузии твёрдых сфер радиусов a_1 и a_2 соответственно в среде с вязкостью η, то достаточно заменить d в (VIII.114) на a_1+a_2 и D на $1/2(D_1+D_2)$. В результате в (VIII.118) появится множитель

$$\frac{4a_1a_2}{(a_1+a_2)^2}.$$

Выше предполагалось, что единственная причина изменения магнитного поля, созданного ионом в месте расположения ядра, состоит в их относительном смещении. Однако необходимо также учесть изменение поля, обусловленное электронной релаксацией ионного спина, характеризуемое временем θ. Можно попытаться это сделать,

вводя в характеристическую функцию $G(t)$ (см. (VIII.113)) дополнительный множитель $e^{-t/\theta}$, который учитывает корреляцию между двумя значениями спина иона, разделёнными промежутком времени t.

Тогда показатель экспоненты $2Du^2t/d^2$ в (VIII.113) заменится на следующий:

$$\left(\frac{2Du^2}{d^2} + \frac{1}{\theta}\right) t.$$

Основной вклад в интеграл (VIII.113) определяется значениями u порядка единицы, поэтому очевидно, что влияние θ станет заметным лишь для $\theta \leqslant d^2/2D \approx \approx 10^{-10}$ *сек*, т. е. может стать существенным для растворов с вязкостью, много большей вязкости воды.

В настоящем параграфе изложены основы теории, необходимые для описания явлений релаксации, вызванных диполь-дипольными взаимодействиями в жидкости. Ввиду грубости используемых физических моделей (например, представление о молекулах как твёрдых сферах, движущихся в соответствии с микроскопическим законом Стокса) возникает вопрос о полезности проведения сложных и точных вычислений. Есть ли смысл уточнять коэффициенты, которые имеют порядок единицы, в то время как порядок величины ожидаемых результатов в действительности может быть получен значительно более простым путём?

Однако в пользу более тщательных расчётов говорит следующее обстоятельство. Некоторые существенные особенности явлений, например отношения времён релаксации, или природа связи между поляризациями различных сортов взаимодействующих спинов, нечувствительны к деталям физической модели и поэтому могут быть подвергнуты значительно более точной экспериментальной проверке, чем кажется возможным на первый взгляд. Кроме того, чёткое определение подлежащей измерению величины иногда требует весьма тщательно построенной теории. Наконец, для выяснения справедливости модели, какой бы она не была грубой, предпочтительно всякий раз, когда это возможно, избегать лишних неопределённостей, вводимых неточным математическим вычислением.

Сравнение теории релаксации в жидкостях с экспериментом отложим до тех пор, пока не будут исследованы некоторые другие механизмы релаксации в жидкостях.

§ 8. ДРУГИЕ МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОСТЯХ

а. Общие положения

Механизм релаксации, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием, представляет собой пример процессов, которые могут быть проанализированы следующим образом.

Рассматриваемый спин I может испытывать несколько типов взаимодействий с его окружением или с другими спинами. Эти взаимодействия описываются посредством тензоров, которые будут функциями параметров решётки. Поэтому билинейное взаимодействие между двумя спинами I и S может быть записано в тензорной форме $\mathbf{I}\cdot\hbar\mathscr{A}_m\cdot\mathbf{S}$. Дипольное взаимодействие представляет собой наиболее хорошо известный пример такой связи.

Билинейное взаимодействие спина I с приложенным полем H записывают в виде $\mathbf{H}\cdot\hbar\mathscr{A}_s\cdot\mathbf{I}$ (в отличие от зеемановского взаимодействия $-\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}$). Такое взаимодействие соответствует существованию анизотропного сдвига ларморовской частоты ядерного спина.

Наконец, для спинов, больших 1/2, очень важным механизмом является взаимодействие градиентов электрического поля с квадрупольным моментом ядра, которое может быть записано в тензорной форме $\mathbf{I}\cdot\hbar\mathscr{A}_q\cdot\mathbf{I}$. В зависимости от того, используется ли полуклассическое описание (см. § 5) или квантовомеханическое вычисление (см. § 6), компоненты тензоров $\mathscr{A}$ будут случайными функциями времени или операторами, действующими на переменные решётки.

Чтобы понять, как происходит релаксация, предположим, например, что тензор $\mathscr{A}$ имеет хорошо определённые, постоянные компоненты по отношению к оси, жёстко связанной с молекулой, содержащей рассматриваемый ядерный спин I. Поскольку в экспериментах по ядерному резонансу мы имеем дело с ориентацией ядерного спина по отношению к осям, определённым в лабораторной системе координат, то компоненты $\mathscr{A}_{ij}$ тензора $\mathscr{A}$ в лабораторной системе получаются, согласно обычным формулам, в виде линейных комбинаций компонент $\mathscr{A}^0_{ij}$ в системе координат, связанной с молекулой, причём коэффициенты представляют собой функции относительной ориентации двух систем отсчёта.

Если молекула подвергается быстрому случайному вращению, то $\mathscr{A}_{ij}$ становятся случайными функциями времени и, как было показано в § 5, имеет место релаксационный механизм. Параллельно с такой релаксацией, которая является эффектом второго порядка, появляется эффект первого порядка, вызывающий сдвиг частоты. Например, взаимодействию вида

$$\mathbf{H}\cdot\hbar\mathscr{A}\cdot\mathbf{I} = \sum_{i,k} H_i \mathscr{A}_{ik}(t) I_k$$

соответствует среднее значение $\sum\limits_{i,k} H_i\,\overline{\mathscr{A}_{ik}(t)}\,I_k$, которое для изотропного вращения сводится к $A\sum\limits_i H_i I_i = A\mathbf{H}\cdot\mathbf{I}$, где $3A$ — шпур тензора $\mathscr{A}$, инвариантный по отношению к вращению системы координат $\overline{\mathscr{A}_{11}+\mathscr{A}_{22}+\mathscr{A}_{33}} = \mathscr{A}^0_{11}+\mathscr{A}^0_{22}+\mathscr{A}^0_{33}$.

б. Скалярное спин-спиновое взаимодействие

Рассмотрим сначала роль билинейного взаимодействия $\mathbf{I}\cdot\hbar\mathscr{A}\cdot\mathbf{S}$. Оно отличается от чистого диполь-дипольного взаимодействия и может существовать между электронным и ядерным спином в том случае, если электронная волновая функция имеет отличное от нуля значение в месте расположения ядра (см. гл. VI). Наиболее хорошо известным примером такого взаимодействия служит ядро, принадлежащее парамагнитному иону, молекуле или свободному радикалу, которые имеют неспаренный электронный спин. В этом случае взаимодействие ядерного момента с электронным спином обычно бывает настолько сильным, что маскирует зеемановское взаимодействие ядерного момента с внешним полем. Наблюдаемые резонансные переходы являются по существу электронными переходами между состояниями объединённой системы электрон+ядро. Их изучение составляет задачу электронного магнетизма и выходит за пределы этой книги.

Существуют, однако, случаи, когда молекула с изучаемым ядерным спином находится вне парамагнитного иона молекулы или свободного радикала. В этих условиях обсуждаемое взаимодействие представляет собой малое возмущение зеемановской энергии ядерного спина и приводит к резонансным переходам между ядерными зеемановскими уровнями, которые могут быть обнаружены.

В гл. VI было показано, что внутри молекулы может существовать билинейное взаимодействие между двумя ядерными спинами, отличающееся от их диполь-дипольного взаимодействия и проявляющееся в виде эффекта второго порядка. Оно

обусловлено сверхтонким взаимодействием ядерных спинов с электронами. Этот случай будет рассмотрен более подробно в гл. XI.

Независимо от природы второго спина S и происхождения билинейного взаимодействия тензор $\mathscr{A}$ всегда можно записать в виде суммы тензора $\mathscr{A}'$ с равным нулю шпуром и диагонального тензора $\mathscr{A}^0$, для которого $\mathscr{A}^0_{ik} = A\delta_{ik}$. При случайном вращении молекулы эффект первого порядка, обусловленный $\mathscr{A}'$, исчезает при усреднении, а эффект второго порядка будет вызывать релаксацию. Эти эффекты были рассмотрены подробно для случая, когда $\mathscr{A}'$ отвечает диполь-дипольному взаимодействию. В дальнейшем мы не будем на них останавливаться. По существу самая общая форма взаимодействия, описываемая симметричным тензором $\mathscr{A}'$ с равным нулю шпуром, зависит от пяти независимых постоянных, а не от трёх, как в случае чисто диполь-дипольного взаимодействия, и таким образом в действительности не заслуживает названия псевдодипольного взаимодействия, которое иногда ему даётся в литературе. Однако поскольку нас интересует релаксация, обусловленная случайным изотропным движением, это различие становится несколько академичным. Используя общие соображения инвариантности относительно вращения, легко показать, что различные характеристики релаксационного процесса будут одинаковыми, как в случае наиболее общего тензора $\mathscr{A}'$ с равным нулю шпуром, так и в частном случае диполь-дипольного взаимодействия. В частности, система уравнений (VIII.87) еще применима и отношение T_1^{II}/T_1^{IS} будет таким же, как и в случае диполь-дипольного взаимодействия.

Таким образом, остаётся рассмотреть скалярное взаимодействие $\hbar A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$. Случай, когда в качестве I и S рассматриваются два одинаковых спина $\mathbf{I}_1$ и $\mathbf{I}_2$, можно сразу опустить, ибо при этом оператор взаимодействия $\hbar A\mathbf{I}_1\cdot\mathbf{I}_2$ коммутирует как с невозмущённым гамильтонианом

$$\hbar\mathscr{H}_0 = \hbar\omega_0\left(I_z^1 + I_z^2\right),$$

так и с радиочастотным гамильтонианом

$$\hbar\mathscr{H}_{\text{р. ч.}} = -\hbar\gamma H_1\left(I_x^1 + I_x^2\right)\cos\omega t$$

и не приводит к какому-либо релаксационному механизму. (Если $\mathscr{H}_0$ содержит добавочные члены, учитывающие взаимодействие между I_1 и I_2, с одной стороны, и другими, отличающимися от них спинами S, с другой стороны, то такое утверждение требует некоторого разъяснения. Этот случай будет обсуждён в гл. XI.) Поэтому рассмотрим случай разных спинов I и S.

Будем предполагать, что 1) время релаксации каждого спина велико по сравнению с обратной величиной $1/A$ частоты A; 2) отсутствуют причины (например, химический обмен между молекулами), которые приводят к зависимости постоянной взаимодействия A между двумя данными спинами I и S от времени, или по крайней мере постоянная времени обмена τ_e значительно больше $1/A$.

В этом случае резонансная линия, соответствующая спину, благодаря его взаимодействию с другим спином приобретает мультиплетную структуру (см. гл. XI).

в. Скалярная релаксация первого рода

Если $1/T_1$ или $1/\tau_e$ много больше A, то мультиплетная структура пропадает, каждый спин приводит к появлению одиночной резонансной линии и скалярное взаимодействие $\hbar A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ может обеспечить механизм релаксации. Предположим сначала, что преобладает химический обмен, т. е. что для любого спина τ_e много меньше T_1. Тогда постоянная скалярного взаимодействия некоторого определённого спина I с рассматриваемым спином S_i становится случайной функцией времени $A_i(t)$, которая имеет только два значения: A, когда I и S_i находятся в одной и той же молекуле,

и нуль, когда они находятся в разных молекулах. В этом случае $\overline{|A_i(t)|^2} = P_i A^2$, где P_i — вероятность того, что спин I будет находиться в той же молекуле, что и спин S_i. Приведённая функция корреляции $A_i(t)$ имеет вид $\overline{A_i(t)A_i(t+\tau)}/\overline{[A_i(t)]^2} = e^{-\tau/\tau_e}$ и представляет собой вероятность того, что I и S_i еще находятся в одной и той же молекуле в момент $t+\tau$, если они были там в момент t. Вычисление времён релаксации T_1, обусловленных этим зависящим от времени механизмом, может быть выполнено по аналогии со сделанным раньше вычислением для части дипольного взаимодействия, пропорциональной $(I_+S_- + I_-S_+)$, которая, согласно (VIII.68) и (VIII.69), может быть записана в виде

$$-\frac{1}{4}\gamma_I\gamma_S\hbar^2 F_0(t)(I_+S_- + I_-S_+).$$

Это выражение для случая скалярного взаимодействия и химического обмена должно быть заменено выражением

$$\frac{1}{2}\hbar A_i(t)(I_+S_{i-} + I_-S_{i+}). \qquad \text{(VIII.119)}$$

Из (VIII.119) с помощью (VIII.87) получим следующее релаксационное уравнение (с учётом вкладов от различных спинов S_i):

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{II}}\left[\langle I_z\rangle - I_0 - \frac{I(I+1)}{S(S+1)}\big(\langle S_z\rangle - S_0\big)\right], \qquad \text{(VIII.120)}$$

где

$$\frac{1}{T_1^{II}} = \frac{S(S+1)}{3}\, J_{\text{обм}}(\omega_I - \omega_S)$$

и

$$J_{\text{обм}}(\omega) = \sum_i P_i \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{-i\omega\tau}\,\overline{A_i(t)A_i(t+\tau)}.$$

Предполагая для простоты, что $\sum\limits_i P_i = 1$, т. е., что время, проведённое спином I в состоянии, не связанном с каким-либо спином S, ничтожно мало, получаем

$$\frac{1}{T_1^{II}} = \frac{2A^2}{3}\,\frac{\tau_e}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_e^2}\, S(S+1). \qquad \text{(VIII.121)}$$

Время поперечной релаксации T_2^I может быть вычислено таким же способом путём небольшого видоизменения формулы (VIII.89)

$$\frac{1}{T_2^I} = \frac{A^2}{3}\, S(S+1)\left[\tau_e + \frac{\tau_e}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_e^2}\right]. \qquad \text{(VIII.122)}$$

Если имеют место и дипольное и скалярное взаимодействия, то их вклады во времена релаксации могут быть сложены независимо: интерференционные члены отсутствуют, ибо любое усреднённое произведение матричных элементов, например

$$\overline{\langle\alpha|\mathscr{H}_1^{\text{дип}}(t)|\beta\rangle\langle\beta'|\mathscr{H}_1^{\text{скал}}(t')|\alpha'\rangle},$$

равно нулю вследствие того, что свойства преобразования $\mathscr{H}_1^{\text{дип}}$ и $\mathscr{H}_1^{\text{скал}}$ относительно вращений различны. В гл. VI упоминалось, что для двух ядерных спинов I и S косвенное скалярное взаимодействие $\hbar A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ обычно значительно слабее (за исключением

случая очень тяжёлых атомов), чем их обычное диполь-дипольное взаимодействие. Однако отсюда не следует, что роль соответствующего релаксационного механизма пренебрежимо мала, так как время корреляции τ_e может быть значительно больше времени вращательной корреляции. Это обстоятельство, как было показано в § 7, может значительно увеличить относительную роль в релаксации скалярного взаимодействия по сравнению с ролью диполь-дипольного взаимодействия. Тогда, как видно из (VIII.121) и (VIII.122), если $(\omega_I - \omega_S)\tau_e$ не очень мало, то T_1 и T_2 будут зависеть от поля, а T_1/T_2 будет заметно больше единицы. Конкретный пример рассмотрен в § 11.

г. Скалярная релаксация второго рода

Рассмотрим теперь случай, когда время релаксации спина S, обусловленное некоторым взаимодействием, отличным от взаимодействия $\hbar A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$, значительно меньше как постоянной времени химического обмена τ_e так и обратной величины $1/A$ частоты A. Второе условие означает, что локальное магнитное поле $A\mathbf{S}(t)/\gamma_I$, создаваемое спином S и действующее на спин I, флуктуирует со скоростью, которая велика по сравнению с частотой A. Частота A соответствует расщеплению энергетических уровней I, которое бы имело место, если бы локальное поле не флуктуировало. С физической точки зрения очевидно (количественная теория развивается в следующей главе), что наблюдается лишь среднее значение этого взаимодействия и спину I соответствует единственная зеемановская частота и единственная резонансная линия. В этом случае к задаче о релаксации спина I можно подойти следующим образом: «спиновой» системой будет спин I, система спина S объединяется с «решёткой», с которой, по предположению, она находится в равновесии вследствие её малого времени релаксации. Поэтому может быть применён метод расчёта, изложенный в § 6.

Гамильтониан возмущения $\hbar\mathscr{H}_1$, характеризующий релаксацию спина I, имеет вид

$$\hbar\mathscr{H}_1 = \hbar A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S} = \hbar\sum_q F^{(q)}A^{(q)},$$

где $A^{(q)}$ — «спиновые» операторы

$$A^{(0)} = I_z, \qquad A^{(1)} = I_+, \qquad A^{(-1)} = I_-,$$

а $F^{(q)}$ — операторы «решётки»

$$F^{(0)} = AS_z, \qquad F^{(1)} = \frac{1}{2}AS_-, \qquad F^{(-1)} = \frac{1}{2}AS_+.$$

Невозмущённый гамильтониан имеет вид $\hbar\mathscr{H}_0 = \hbar\omega_0 I_z$, откуда

$$\begin{gathered} e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(0)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} = A_1^{(0)} = I_z,\\ e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(1)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} = I_+e^{i\omega_I t} = A_1^{(1)}e^{i\omega_I t},\\ e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(-1)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} = I_-e^{-i\omega_I t} = A_1^{(-1)}e^{-i\omega_I t}. \end{gathered}$$

Макроскопическое уравнение для средней намагниченности $\langle\mathbf{I}\rangle$ в системе координат, вращающейся с частотой ω_I, может быть записано в форме

$$\frac{d\langle\mathbf{I}\rangle}{dt} = -\frac{1}{2}\sum_{q,p} J_q\big(\omega_p^{(q)}\big)\Big(\Big\langle\Big[A_p^{(q)},\,\big[A_p^{(-q)},\,\mathbf{I}\big]\Big]\Big\rangle - \Big\langle\Big[A_p^{(q)},\,\big[A_p^{(-q)},\,\mathbf{I}\big]\Big]\Big\rangle_0\Big), \qquad \text{(VIII.123)}$$

где символ $\langle\ \rangle_0$ означает среднее при установившемся тепловом равновесии. Из уравнения (VIII.123) найдём

$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_z\rangle}{dt} &= -\frac{1}{T_1}\big(\langle I_z\rangle - I_0\big), \\ \frac{d\langle I_x\rangle}{dt} &= -\frac{1}{T_2}\langle I_x\rangle. \end{aligned} \qquad \text{(VIII.124)}$$

Из (VIII.123) также легко найти

$$\frac{1}{T_1} = 2J^{(1)}(\omega_I), \qquad \text{(VIII.125)}$$

где

$$J^{(1)}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} G^{(1)}(\tau)e^{-i\omega\tau}\,d\tau,$$

а

$$G^{(1)}(\tau) = \frac{1}{4}\,A^2\,\overline{S_+(0)S_-(\tau)}.$$

Черта в последнем выражении обозначает усреднение по «решётке», определяемое в соответствии с формулой (VIII.62), ибо предполагается, что спины S составляют часть решётки. Аналогично,

$$\frac{1}{T_2} = J^{(1)}(\omega_I) + \frac{1}{2}\,J^{(0)}(0), \qquad \text{(VIII.126)}$$

где

$$J^{(0)}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} G^{(0)}(\tau)e^{-i\omega\tau}\,d\tau$$

и

$$G^{(0)}(\tau) = A^2\,\overline{S_z(0)S_z(\tau)}.$$

Если предположить, что движение спина S, для которого взаимодействие со спином I представляет лишь малое возмущение, может быть описано уравнениями Блоха с временами релаксации τ_1 и τ_2, то можно принять, что

$$G^{(1)}(\tau) = \frac{1}{4}\,A^2 S_+(0)S_-(0)e^{i\omega_S\tau}e^{-\tau/\tau_2} \approx \frac{A^2S(S+1)}{6}\,e^{i\omega_S\tau}e^{-\tau/\tau_2}$$

и аналогично

$$G^{(0)}(\tau) = \frac{A^2S(S+1)}{3}\,e^{-\tau/\tau_1}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\approx \frac{2A^2}{3}\,S(S+1)\frac{\tau_2}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_2^2}, \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{A^2}{3}\,S(S+1)\left[\frac{\tau_2}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_2^2}+\tau_1\right]. \end{aligned} \qquad \text{(VIII.127)}$$

Можно показать, что если положить $\tau_1 = \tau_2 = \tau_e$, эти формулы будут иметь точно такой же вид, что и формулы (VIII.121) и (VIII.122) для релаксации, вызванной химическим обменом. Действительно, такое утверждение не очень неожиданно. Можно легко убедиться, что любой ядерный спин I «чувствует» лишь флуктуирующее поле $\mathbf{H}_S(t) = A\mathbf{S}/\gamma_I$ со временем корреляции $\tau_e = \tau_1 = \tau_2$ и не «знает» и не «заботится» о том, содержится ли это изменение в A или в S. Отсутствие в первом уравнении (VIII.124) члена, пропорционального $(\langle S_z\rangle - S_0)$, который, однако, имеется в (VIII.120), объясняется следующим. Спин S рассматривается как часть решётки, которая, как было принято в нашем методе расчёта спин-решёточного взаимодействия, предполагается находящейся в постоянном тепловом равновесии, так что $\langle S_z\rangle - S_0 = 0$.

Однако между двумя механизмами скалярной релаксации существует весьма тонкое различие, которое не всегда полностью оценивалось. Уже упоминалось, что в случае связанных уравнений типа

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1}\left[\langle I_z\rangle - I_0 + \frac{\xi I(I+1)}{S(S+1)}\big(\langle S_z\rangle - S_0\big)\right] \tag{VIII.128}$$

или

$$\frac{d\langle i_z\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1}\Big[\langle i_z\rangle - i_0 + \xi\big(\langle s_z\rangle - s_0\big)\Big], \tag{VIII.128a}$$

где

$$\langle i_z\rangle = \frac{\langle I_z\rangle}{I(I+1)}, \qquad \langle s_z\rangle = \frac{\langle S_z\rangle}{S(S+1)},$$

можно изменить $\langle I_z\rangle$, прикладывая радиочастотное поле частоты ω_S, соответствующей спину S. Таким образом, в случае очень сильного радиочастотного поля, когда $\langle S_z\rangle = 0$, для установившегося решения уравнения (VIII.128) получим

$$\langle I_z\rangle = I_0 + \frac{\xi S_0 I(I+1)}{S(S+1)}.$$

Следовательно, $\langle I_z\rangle$ может стать значительно больше, чем I_0, если $|S_0| \gg |I_0|$. Например, из (VIII.88) следует, что для дипольного взаимодействия в случае сильного сужения $\xi = 1/2$, а из (VIII.120) для зависящего от времени скалярного взаимодействия $\hbar A(t)\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ следует, что $\xi = -1$.

Положение существенно изменяется, когда релаксация осуществляется через взаимодействие $A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}(t)$, причём зависимость S от времени вызвана быстрым релаксационным механизмом этого спина. Для ясности рассмотрим простой случай двух спинов $S = I = 1/2$. Уровни объединённой системы не соответствуют чистым состояниям для каждого спина, поскольку взаимодействие $A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ смешивает состояния $|+-\rangle$ и $|-+\rangle$ (первый знак относится к S_z, а второй — к I_z)

$|1\rangle$ ——— $|++\rangle$

$|2\rangle$ ——— $\beta|+-\rangle + \alpha|-+\rangle$

$|3\rangle$ ——— $\beta|-+\rangle - \alpha|+-\rangle$

$|4\rangle$ ——— $|--\rangle$

малые коэффициенты α и β равны

$$\alpha \approx \frac{A}{2(\omega_S - \omega_I)}$$

$$\beta = \sqrt{1-\alpha^2}$$

Релаксация спина I происходит следующим образом. Поскольку спин S сильно связан с решёткой, переходы между состояниями $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ и $|2\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ происходят с большой скоростью (переворачивание спина S). Однако вследствие того, что состояния $|2\rangle$ и $|3\rangle$ не чистые, происходят также переходы между состояниями $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ (одновременное переворачивание I и S), $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ и $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ (переворачивание одного спина I) со скоростью, меньшей примерно в α^2 раз. Если происходят лишь одновременные переворачивания $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$, то в уравнении (VIII.128) $\xi = -1$, однако вследствие переходов $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ и $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ величина ξ будет на самом деле меньше.

Можно показать, используя общий формализм этой главы, что для любого релаксационного механизма спина S (не обязательно равного $1/2$), который характеризуется белым спектром и при котором релаксация спина S описывается уравнениями Блоха с $1/\tau_1 = 1/\tau_2 \gg \omega_I, \omega_S$, уравнение (VIII.128) ещё справедливо с $\xi = -1/2$. Доказательство хотя и несложно, но слишком громоздко, чтобы воспроизвести его здесь.

Резонансная частота спина I вследствие взаимодействия $\hbar A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ испытывает сдвиг $(A/\gamma_I)S_0$ (в эрстедах). Этот сдвиг может быть обнаружен, если S — электронный спин. Примеры приведены ниже.

д. Квадрупольная релаксация в жидкостях, вызванная молекулярной переориентацией

Выражение для тензорного взаимодействия $\mathbf{I}\cdot\mathscr{A}\cdot\mathbf{I}$ между ядерным спином и градиентом электрического поля в месте расположения ядра можно переписать в виде

$$\mathscr{H}_1 = \sum_m F^{(m)}(\Omega)A^{(m)}(\mathbf{I}),$$

где функции решётки $F^{(m)}$ и спиновые операторы $A^{(m)}$ преобразуются при вращении как сферические функции второго порядка $Y_2^{(m)}$. Символ Ω означает совокупность трёх углов Эйлера α, β, γ, определяющих ориентацию молекулы по отношению к лабораторной системе координат.

Можно записать

$$\begin{aligned} A^{(0)}(\mathbf{I}) &= 3I_z^2 - I(I+1),\\ A^{(\pm1)}(\mathbf{I}) &= \frac{1}{2}\sqrt{6}(I_zI_\pm + I_\pm I_z),\\ A^{(\pm2)}(\mathbf{I}) &= \frac{1}{2}\sqrt{6}\,I_\pm^2. \end{aligned} \tag{VIII.129}$$

Невозмущённый гамильтониан $\hbar\mathscr{H}_0$ равен $\hbar\omega_0 I_z$, поэтому ясно, что

$$e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(m)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} = e^{im\omega_0 t}A^{(m)}(\mathbf{I})$$

и в соответствии с (VIII.45) ожидаемое значение

$$p^* = \mathrm{Sp}\{P\sigma^*\}$$

любого спинового оператора P подчиняется следующему дифференциальному уравнению

$$\frac{dp^*}{dt} = -(b^* - b_0), \tag{VIII.130}$$

где

$$b^* = \mathrm{Sp}\{B\sigma^*\}$$

и

$$B = \frac{1}{2}\sum_m \overline{\left|F^{(m)}(\Omega)\right|^2}\,\widetilde{\mathscr{J}}(m\omega_0)\Big[A^{(-m)},\,\big[A^{(m)},\,P\big]\Big]. \tag{VIII.131}$$

Функция $\widetilde{\mathscr{J}}(\omega)$ является Фурье-преобразованием приведённой функции корреляции

$$\widetilde{G}(\tau) = \frac{\overline{F^{(m)}(t)F^{(m)*}(t+\tau)}}{\overline{\left|F^{(m)}(t)\right|^2}},$$

причём предполагается, что она одинакова для всех $F^{(m)}$. Если $\widetilde{G}(\tau) = e^{-|\tau|/\tau_c}$, то

$$\widetilde{\mathscr{J}}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}.$$

Для функций $F^{(m)}(\Omega)$ и $F^{(m)}(0)$ в системе координат, связанной с молекулой, справедливы соотношения

$$F^{(m)}(\Omega) = \sum_{m'} a_{mm'}(\Omega)F^{(m')}(0), \tag{VIII.132}$$

где случайный характер $F^{(m)}(\Omega)$ проявляется в коэффициентах $a_{mm'}(\Omega)$.

Ясно, что

$$\overline{a_{mm'}(\Omega)a^*_{mm''}(\Omega)} = \frac{1}{2l+1}\,\delta_{m'm''},$$

где $l = 2$, и таким образом

$$B = \frac{1}{10}\sum_{m'}\left|F^{(m')}(0)\right|^2\sum_m \widetilde{\mathscr{J}}(m\omega_0)\Big[A^{(-m)},\,\big[A^{(m)},\,P\big]\Big]. \tag{VIII.133}$$

Применяя обозначения гл. VI, квадрупольный гамильтониан $\hbar\mathscr{H}_1$ в системе координат, связанной с молекулой $Ox'y'z'$, можно записать в виде

$$\hbar\mathscr{H}_1 = \frac{eQ}{4I(2I-1)}\frac{\partial^2 V}{\partial z'^2}\left[A^{(0)} + \frac{\eta}{\sqrt{6}}\big(A^{(2)} + A^{(-2)}\big)\right], \tag{VIII.134}$$

где η — параметр асимметрии, определённый раньше,

$$B = \frac{1}{160}\left(\frac{eQ}{I(2I-1)}\frac{\partial^2 V}{\partial z'^2}\right)^2\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\frac{1}{\hbar^2}\sum_m \widetilde{\mathscr{J}}(m\omega_0)\Big[A^{(-m)},\,\big[A^{(m)},\,P\big]\Big]. \tag{VIII.135}$$

Полагая $P = I_z$ из (VIII.129) и обычных перестановочных соотношений легко найти

$$\Big[A^{(-1)},\,\big[A^{(1)},\,I_z\big]\Big] = \frac{3}{2}\Big\{16I_z^3 - I_z\big[8I(I+1)-2\big]\Big\}$$
$$\Big[A^{(-2)},\,\big[A^{(2)},\,I_z\big]\Big] = \frac{3}{2}\Big\{-16I_z^3 + I_z\big[16I(I+1)-8\big]\Big\}.$$

Кроме случая, когда $\widetilde{\mathscr{J}}(2\omega) = \widetilde{\mathscr{J}}(\omega)$ (случай сильного сужения), B содержит члены, пропорциональные I_z^3, и релаксационное уравнение типа

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1}\big(\langle I_z\rangle - I_0\big) \tag{VIII.136}$$

не справедливо. С другой стороны, в случае сильного сужения члены в I_z^3 сокращаются и уравнение (VIII.136) становится справедливым при выполнении равенства

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{40}\,\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\left(\frac{eQ}{\hbar}\,\frac{\partial^2 V}{\partial z'^2}\right)^2 \tau_c, \qquad \text{(VIII.137)}$$

где

$$\widetilde{\mathscr{J}}(2\omega_0) = \widetilde{\mathscr{J}}(\omega_0) = \widetilde{\mathscr{J}}(0) = 2\tau_c.$$

Другим частным случаем, когда уравнение (VIII.136) остаётся справедливым, является случай спина $I = 1$, ибо тогда $I_z^3 = I_z$. Можно найти, что

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{80}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\left(\frac{eQ}{\hbar}\,\frac{\partial^2 V}{\partial z'^2}\right)\left[\widetilde{\mathscr{J}}(\omega_0) + 4\widetilde{\mathscr{J}}(2\omega_0)\right]. \qquad \text{(VIII.138)}$$

Соотношение (VIII.138) для случая сильного сужения сводится к случаю (VIII.137). Этот же метод можно применить для расчёта T_2, заменяя в (VIII.135) P на I_x (или I_+). В случае сильного сужения уравнение

$$\frac{d\langle I_x\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_2}\langle I_x\rangle$$

справедливо при $T_2 = T_1$, где T_1 вычисляется по формуле (VIII.137). Мы не приводим вывода, поскольку этот результат предсказывается a priori с помощью рассуждения, аналогичного приведённому в § 7 (см. (VIII.81)). Случай $I = 1$ требует специального рассмотрения. Легко показать, что для $I = 1$

$$\left[I_z^2,\, [I_z^2,\, I_+]\right] = I_+,$$
$$\left[I_+^2,\, [I_-^2,\, I_+]\right] = 4I_+,$$
$$\left[I_zI_+ + I_+I_z,\, [I_zI_- + I_-I_z,\, I_+]\right] = 6I_+,$$
$$\left[I_zI_- + I_-I_z,\, [I_zI_+ + I_+I_z,\, I_+]\right] = 4I_+,$$

и поэтому выражение

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{160}\left(\frac{eQ}{\hbar}\,\frac{\partial^2 V}{\partial z'^2}\right)^2\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\left[9\widetilde{\mathscr{J}}(0) + 15\widetilde{\mathscr{J}}(\omega_0) + 6\widetilde{\mathscr{J}}(2\omega_0)\right] \qquad \text{(VIII.139)}$$

для

$$\widetilde{\mathscr{J}}(0) = \widetilde{\mathscr{J}}(\omega_0) = \widetilde{\mathscr{J}}(2\omega_0)$$

равно $1/T_1$, определённому формулой (VIII.138).

e. Релаксация, обусловленная комбинацией анизотропного химического сдвига и молекулярной переориентацией

В гл. VI было показано, что гамильтониан зеемановского взаимодействия $-\gamma\hbar\mathbf{H}\cdot\mathbf{I}$ постоянного магнитного поля H с ядерным спином в молекуле должен быть дополнен малым поправочным членом $-\gamma\hbar\mathbf{H}\cdot\mathscr{A}\cdot\mathbf{I}$, где $\mathscr{A}$ — тензор химического сдвига с компонентами, имеющими определённые значения в системе координат, связанной

с молекулой. При вращении молекулы шпур $3\delta_0 = \mathscr{A}_{11} + \mathscr{A}_{22} + \mathscr{A}_{33}$ этого тензора определяет небольшой сдвиг $\Delta\omega = \delta_0\omega_0$ ларморовской частоты.

Теория таких сдвигов, позволяющих получить сведения о молекулярной структуре, хорошо разработана и будет рассмотрена более подробно в гл. XI. Часть тензора $\mathscr{A}$ с равным нулю шпуром и компонентами

$$\delta_{z'},\ \delta_{x'} = -\frac{1}{2}(1-\eta)\delta_{z'}, \qquad \delta_{y'} = -\frac{1}{2}(1+\eta)\delta_z$$

в системе координат, связанной с молекулой, вследствие вращения молекул описывает релаксационный механизм для ядер. Соответствующий гамильтониан $\hbar\mathscr{H}_1$ можно записать в любой системе координат в виде

$$\mathscr{H}_1 = \sum_m F^{(m)} A^{(m)}; \tag{VIII.140}$$

здесь

$$A^{(0)} = 3H_z I_z - \mathbf{I}\cdot\mathbf{H},$$
$$A^{(\pm1)} = \frac{\sqrt{6}}{2}(H_z I_\pm + I_z H_\pm),$$
$$A^{(\pm2)} = \frac{\sqrt{6}}{2} H_\pm I_\pm$$

и

$$H_\pm = H_x \pm iH_y.$$

В частности, в лабораторной системе координат $Oxyz$, где

$$H_x = H_y = 0, \qquad H_z = H_0,$$

имеем

$$A^{(0)} = 2H_0 I_z, \qquad A^{(\pm1)} = \frac{\sqrt{6}}{2} H_0 I_\pm, \qquad A^{(\pm2)} = 0.$$

С другой стороны, в системе координат, связанной с молекулой, $Ox'y'z'$

$$\mathscr{H}_1 = \sum_m F^{(m)}(0) A^{(m)}$$

или

$$\mathscr{H}_1 = \gamma(H_{z'}I_{z'}\delta_{z'} + H_{x'}I_{x'}\delta_{x'} + H_{y'}I_{y'}\delta_{y'}) =$$
$$= \frac{1}{2}\gamma\delta_{z'}\left[3H_{z'}I_{z'} - \mathbf{I}\cdot\mathbf{H} + \frac{1}{2}\eta(H_+I_+ + H_-I_-)\right].$$

Отсюда

$$F^{(0)}(0) = \frac{1}{2}\gamma\delta_{z'}, \qquad F^{(\pm1)}(0) = 0, \qquad F^{(\pm2)}(0) = \frac{\gamma\delta_{z'}}{2\sqrt{6}}\eta.$$

Уравнение движения для $\langle \mathbf{I} \rangle$ получается непосредственно из выражения (VIII.133)

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\frac{\gamma^2 H_0^2}{40}\,\delta_{z'}^2\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\left(\frac{\sqrt{6}}{2}\right)^2 \widetilde{\mathscr{J}}(\omega_0)\Bigg(\Big\langle\Big[I_+,\,[I_-,\,I_z]\Big] + \Big[I_-,\,[I_+,\,I_z]\Big]\Big\rangle - \\ -\Big\langle\Big[I_+,\,[I_-,\,I_z]\Big] + \Big[I_-,\,[I_+,\,I_z]\Big]\Big\rangle_0\Bigg),$$

откуда

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{40}\gamma^2 H_0^2 \delta_{z'}^2\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\widetilde{\mathscr{J}}(\omega_0). \qquad \text{(VIII.141)}$$

Аналогично

$$\frac{d\langle I_+\rangle}{dt} = -\frac{\gamma^2 H_0^2 \delta_{z'}^2}{40}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\Bigg\langle\left(\frac{\sqrt{6}}{2}\right)^2 \widetilde{\mathscr{J}}(\omega_0)\Big[I_+,\,[I_-,\,I_+]\Big] + \\ +4\widetilde{\mathscr{J}}(0)\Big[I_z,\,[I_z,\,I_+]\Big]\Bigg\rangle,$$

откуда

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{40}\gamma^2 H_0^2 \delta_{z'}^2\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\Big[3\widetilde{\mathscr{J}}(\omega_0) + 4\widetilde{\mathscr{J}}(0)\Big]. \qquad \text{(VIII.142)}$$

Замечательная особенность приведённых формул состоит в том, что даже в случае сильного сужения, когда $\widetilde{\mathscr{J}}(0) = \widetilde{\mathscr{J}}(\omega_0)$, справедливо соотношение

$$\frac{1/T_2}{1/T_1} = \frac{7}{6} \neq 1.$$

§ 9. ЯДЕРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ГАЗАХ

В этом параграфе будут изложены только основы теории. Сравнение с экспериментом отложено до § 13.

а. Молекула H_2 — двухатомные молекулы

Поведение изолированной молекулы H_2 в магнитном поле можно описать при помощи гамильтониана $\hbar\mathscr{H}$, где

$$\mathscr{H} = \omega_I\big(I_z^1 + I_z^2\big) + \omega_J J_z + \omega'\big(\mathbf{I}^1 + \mathbf{I}^2\big)\cdot\mathbf{J} + \omega''\Big[\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{I}^2 - 3\big(\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{n}\big)\big(\mathbf{I}^2\cdot\mathbf{n}\big)\Big]. \qquad \text{(VIII.143)}$$

Здесь $\mathbf{I}^1$ и $\mathbf{I}^2$ — спины двух протонов, причём $\mathbf{I}^1 + \mathbf{I}^2 = \mathbf{I}$, $\mathbf{J}$ — вращательный момент молекулы, $\omega_I = -\gamma_I H_0$ — ларморовская частота протона во внешнем поле H_0, $\omega_J = -\gamma_J H_0$ — ларморовская частота вращательного магнитного момента молекулы, $\omega' = \gamma_I H'$ — величина взаимодействия (в единицах частоты) между магнитными моментами протонов и магнитным полем, возникающем в месте их расположения при вращении молекулы, $\omega'' = 2\gamma_I H'' = \gamma_I^2\hbar/b^3$ — величина диполь-дипольного взаимодействия (в единицах частоты) между протонами, b — расстояние между протонами и $\mathbf{n}$ — единичный вектор $\mathbf{b}/b$.

Постоянные ω' и ω'' (или H' и H'') были измерены с большой точностью в экспериментах с атомными пучками, где наблюдались переходы между различными уровнями, определяемыми гамильтонианом (VIII.143). Экспериментальные значения для H' и H'' равны

$$H' = 27 \text{ эрстед}, \qquad H'' = 34 \text{ эрстед}.$$

При давлениях, обычно используемых для наблюдения сигналов ядерного резонанса в газообразном водороде (порядка атмосферы или более), каждая молекула испытывает большее число столкновений в 1 *сек*. Эти столкновения значительно сильнее влияют на вращательный момент **J**, который более чувствителен к сильным электрическим полям, действующим во время столкновения, чем на спиновые векторы $\mathbf{I}^1$ и $\mathbf{I}^2$, которые, по крайней мере для спинов $1/2$, чувствительны лишь к более слабым магнитным полям. Вследствие очень частой переориентации молекулы, обусловленной этими столкновениями, исчезает всякая структура спектра, которую можно было бы наблюдать в экспериментах с атомными пучками, где такие столкновения отсутствуют. В результате остаётся единственная резонансная зеемановская линия, соответствующая гамильтониану $\omega_I(I_z^1 + I_z^2)$, который представляет собой только часть гамильтониана (VIII.143), не изменяющуюся при столкновениях.

Основное состояние водородной молекулы будет немагнитное состояние с $I = 0$, $J = 0$; оно не может быть исследовано методами магнитного резонанса. Первое возбуждённое состояние соответствует $J = 1$, $I = 1$. Условие $I = 1$ следует из статистики Ферми, которой подчиняются протоны; состояние $J = 1$ — нечётное, а состояние $I = 1$ — чётное по отношению к перестановке двух протонов; таким образом, полная волновая функция нечётна, как и должно быть для фермионов. Следующее возбуждённое состояние соответствует $J = 2$, $I = 0$. В этом случае резонанс не может наблюдаться в газе под давлением (хотя он наблюдается в атомных пучках). Затем следует состояние, соответствующее $J = 3$, $I = 1$ и т. д.

Молекулы в состояниях, для которых $I = 1$, а J — нечётное, называют ортоводородными молекулами; молекулы в состояниях, для которых $I = 0$, а J — чётное, — параводородными молекулами. Вероятность столкновения, вызывающего переход между орто- и парасостояниями, очень мала, так как она соответствует сильно запрещённому переходу из синглетного состояния ядерных спинов в триплетное. В дальнейшем мы будем пренебрегать этими столкновениями. Вращательная энергия водородной молекулы определяется формулой $BJ(J+1)$, где постоянная B, выраженная в градусах Кельвина, равна 86. Поэтому разность в энергиях между ортосостояниями $J = 1$ и $J = 3$ равна 10 B или 860° К. При комнатной температуре отношение чисел молекул в этих двух состояниях равно

$$\frac{7}{3} \exp\left(-\frac{860}{300}\right) \approx 0{,}13;$$

оно быстро уменьшается с уменьшением T. Предположение о том, что все ортомолекулы находятся в состоянии $J = 1$, качественно правильно при комнатной температуре и становится превосходным приближением для температур жидкого воздуха. Последнее объясняется тем, что столкновениями, которые изменяют величину вектора, можно пренебречь по сравнению со столкновениями, которые изменяют лишь ориентацию **J**. Для простоты в дальнейшем мы будем основываться на этом предположении.

При указанных условиях разумно предположить (аналогично тому, как это было сделано в гл. II), что три составляющих вектора $\langle \mathbf{J} \rangle$ (ожидаемое значение вектора J)

подчиняются уравнениям Блоха обычного типа

$$\frac{d\langle \mathbf{J}\rangle}{dt} = \gamma_J\big[\mathbf{H}_0 \times \langle \mathbf{J}\rangle\big] - \frac{1}{\tau_c}\big(\langle \mathbf{J}\rangle - \mathbf{J}_0\big), \tag{VIII.144}$$

где

$$\mathbf{J}_0 = \frac{\gamma_J \hbar J(J+1)}{3kT}\,\mathbf{H}_0.$$

Если столкновения являются «сильными» для вектора $\mathbf{J}$ в смысле гл. II,. т. е. такими, что усреднение, проведённое по молекулам сразу после столкновения, даёт $\overline{J}_x = \overline{J}_y = 0$; $\overline{J}_z = J_0$, то τ_c будет средним временем τ между двумя столкновениями. Существуют причины, которые обсуждены позже, приводящие к тому, что в действительности τ_c оказывается значительно большим. Это следует из того, что, как установлено в кинетической теории газов, поперечное сечение для дезориентации $\mathbf{J}$ меньше, чем поперечное сечение для столкновения.

Рассмотрим теперь механизмы релаксации для спиной $\mathbf{I}^1$ и $\mathbf{I}^2$. Сначала рассмотрим механизм релаксации, обусловленный скалярным взаимодействием

$$\omega_J\big(\mathbf{I}^1 + \mathbf{I}^2\big)\cdot \mathbf{J} = \omega_J \mathbf{I}\cdot\mathbf{J}.$$

Эта задача формально тождественна решённой в § 8 задаче о релаксации спина $\mathbf{I}$, связанного скалярным взаимодействием $\hbar A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ со спином $\mathbf{S}$, который в свою очередь сам очень сильно взаимодействует с решёткой. Времена релаксации $T_1^{\text{скал}}$ и $T_2^{\text{скал}}$ спина $\mathbf{I}$ определяются по формуле (VIII.127), где $\tau_1 = \tau_2 = \tau_c$, S заменяется на J, ω_S на ω_J и A — на ω'. Таким образом,

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_1^{\text{скал}}} &= \frac{2}{3}\,\omega'^2 J(J+1)\frac{\tau_c}{1+(\omega_J-\omega_I)^2\tau_c^2},\\ \frac{1}{T_2^{\text{скал}}} &= \frac{1}{3}\,\omega'^2 J(J+1)\left[\tau_c + \frac{\tau_c}{1+(\omega_J-\omega_I)^2\tau_c^2}\right]\end{aligned} \tag{VIII.145}$$

или, поскольку практически $|(\omega_J - \omega_I)\tau_c| \ll 1$,

$$\frac{1}{T_1^{\text{скал}}} = \frac{1}{T_2^{\text{скал}}} = \frac{2}{3}\,\omega'^2 J(J+1)\tau_c. \tag{VIII.145a}$$

Как и в § 8, мы предполагаем, что вектор $\mathbf{J}$ является оператором «решётки» в отличие от вектора $\mathbf{I}$, который представляет собой спиновый оператор.

Другой релаксационный механизм определяется диполь-дипольным взаимодействием между протонами. Как мы уже видели на примере воды, это взаимодействие существует как между протонами разных молекул, так и между протонами одной и той же молекулы. Легко показать, что влиянием взаимодействия между протонами разных молекул в газообразном водороде можно пренебречь. Даже для воды это взаимодействие слабее диполь-дипольного взаимодействия внутри молекулы. Кроме того, оно пропорционально плотности молекул и, таким образом, в газообразном водороде на порядок меньше по величине, чем в воде. Однако следует заметить, что только магнитное взаимодействие между разными молекулами способно вызвать (орто – пара)-переходы.

Таким образом, остаётся релаксационный механизм, обусловленный модуляцией диполь-дипольного взаимодействия двух протонных спинов молекулы водорода случайным вращением молекулы. Этот механизм аналогичен уже рассмотренному релаксационному механизму для воды. Поэтому можно использовать формулу (VIII.76)

$$\frac{1}{T_1^{\text{дип}}} = \frac{3}{2}\,\frac{\gamma^4\hbar^2 I^1(I^1+1)}{b^6}\big[J^{(1)}(\omega_I) + J^{(2)}(2\omega_I)\big], \tag{VIII.146}$$

где $J^{(1)}$ и $J^{(2)}$ — спектральные плотности случайных функций

$$F^{(1)}(\theta,\,\varphi) = \sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi} \qquad F^{(2)}(\theta,\,\varphi) = \sin^2\theta\, e^{-2i\varphi}. \tag{VIII.146a}$$

Углы θ и φ определяют ориентацию вектора $\mathbf{n} = \mathbf{b}/b$. Спектральные плотности $J^{(i)}(\omega)$ в (VIII.146) представляют собой Фурье-преобразования функций корреляции $\overline{F^{(i)}(t)F^{(i)*}(t+\tau)}$, где $F^{(i)}(t)$ — операторы «решётки», определённые формулой (VIII.146a). В аналогичном расчёте для воды мы предположили, что $\overline{F^{(i)}(t)F^{(i)*}(t+\tau)} = \overline{|F^{(i)}(t)|^2}\, g(\tau)$, где $g(\tau)$ — приведённая функция корреляции, взяв, например, для $\overline{|F^{(1)}(t)|^2} = \overline{\sin^2\theta\cos^2\theta}$ классическое среднее значение $2/15$. Мы предположили, что для всех состояний молекулы величина вращательного момента количества движения имеет хорошо определённое значение J, поэтому может показаться возможной замена этого среднего значения на следующее:

$$\frac{1}{2J+1}\,\mathrm{Sp}\bigl\{\sin^2\theta\cos^2\theta\bigr\} = \frac{1}{2J+1}\sum_{J_z=-J}^{J}\bigl\langle JJ_z\big|\sin^2\theta\cos^2\theta\big|JJ_z\bigr\rangle. \tag{VIII.147}$$

Такая замена была бы неверной. Поскольку (VIII.147) содержит матричные элементы вида

$$\langle J|\sin\theta\cos\theta\, e^{i\varphi}|J'\rangle\langle J'|\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi}|J\rangle,$$

где $J \neq J'$, это означало бы, что столкновения, которые изменяют J, имеют такой же вес, как и столкновения, которые оставляют J неизменным. Такой результат мы уже отвергли по физическим соображениям. Трудность можно преодолеть, если заменить тензорные операторы $F^{(1)}$ и $F^{(2)}$ другими тензорными операторами $\mathscr{F}^{(1)}$ и $\mathscr{F}^{(2)}$, которые равны $F^{(1)}$ и $F^{(2)}$ внутри множества состояний $J = \mathrm{const}$, но не имеют недиагональных матричных элементов, связывающих это множество с множествами $J' \neq J$. Согласно общей теореме для тензорных операторов, сформулированной в гл. VI, такие операторы однозначно определяются в пределах множества $J = \mathrm{const}$ и равны

$$\begin{aligned}
\mathscr{F}^{(0)} &= 3J_z^2 - J(J+1)(=)_J a_J F^{(0)} = a_J\bigl(3\cos^2\theta - 1\bigr),\\
\mathscr{F}^{(1)} &= \frac{1}{2}(J_zJ_- + J_-J_z)(=)_J a_J \sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi},\\
\mathscr{F}^{(2)} &= J_-^2(=)_J a_J \sin^2\theta\, e^{-2i\varphi}.
\end{aligned} \tag{VIII.148}$$

Символ $(=)_J$ означает, что правая и левая части (VIII.148) имеют одинаковые матричные элементы внутри множества J. Приравнивая ожидаемые значения таких, например, величин, как $\mathscr{F}^{(0)}$ и $a_J F^{(0)}$ в состоянии $J_z = J$, найдём

$$a_J = \frac{\bigl\langle 3J_z^2 - J(J+1)\bigr\rangle_{J_z=J}}{\bigl\langle 3\cos^2\theta - 1\bigr\rangle_{J_z=J}} = \frac{J(2J-1)}{-2J/(2J+3)} = -\frac{1}{2}(2J-1)(2J+3). \tag{VIII.149}$$

Теперь можно смело заменить $\overline{|F_i(t)|^2}$ на $[1/(2J+1)]\,\mathrm{Sp}\{\mathscr{F}\mathscr{F}^+\}$, ибо все матричные элементы вида $\langle J|\mathscr{F}|J'\rangle\langle J'|\mathscr{F}^+|J\rangle$, где $J' \neq J$, автоматически исключаются выбором $\mathscr{F}$. Необходимо себе чётко представлять, что действительным основанием подстановок (VIII.148) являются физические причины, а не просто соображения математического удобства.

Таким образом, находим

$$\begin{aligned}\overline{\left|\mathscr{F}^{(2)}\right|^2} &= \frac{1}{2J+1}\,\mathrm{Sp}\bigl\{J_+^2J_-^2\bigr\} = \frac{2}{15}\,J(J+1)(2J-1)(2J+3),\\ \overline{\left|\mathscr{F}^{(1)}\right|^2} &= \frac{1}{4(2J+1)}\,\mathrm{Sp}\bigl\{(J_zJ_+ + J_+J_z)(J_-J_z + J_zJ_-\bigr\} =\\ &= \frac{1}{30}\,J(J+1)(2J-1)(2J+3).\end{aligned} \tag{VIII.150}$$

Из (VIII.146), (VIII.147) и (VIII.150) для случая сильного сужения получаем

$$\frac{1}{T_1^{\text{дип}}} = \frac{3}{2}\,\frac{\gamma^4\hbar^2 I'(I'+1)}{a_J^2}\,\omega''^2\cdot 2\tau_c\left(\overline{\left|\mathscr{F}^{(1)}\right|^2} + \overline{\left|\mathscr{F}^{(2)}\right|^2}\right) \tag{VIII.151}$$

или для $I_1 = {}^1\!/_2$

$$\frac{1}{T_1^{\text{дип}}} = \frac{3}{2}\,\omega''^2\tau^c\,\frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} = \frac{3}{2}\,\frac{\gamma_I^4\hbar^2}{b^6}\,\tau_c\,\frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \tag{VIII.151a}$$

и для $J = 1$

$$\frac{1}{T_1^{\text{дип}}} = \frac{3}{5}\,\omega''^2\tau^c = \frac{12}{5}\,\gamma_I^2 H''^2\tau_c.$$

Интересно отметить, что если в первой формуле (VIII.151a) положить J очень большим, то значение $1/T_1^{\text{дип}} = {}^3\!/_8\,\gamma_I^4(\hbar^2\tau_c/b^6)$ не сводится к значению ${}^3\!/_2/\gamma^4(\hbar^2\tau_c/b^6)$, полученному для воды в (VIII.106), при выводе которого предполагалось существование классического броуновского движения. В этом нет ничего удивительного, так как, заменяя операторы $F^{(i)}$ на $\mathscr{F}^{(i)}$, мы тем самым исключаем столкновения, которые могут изменить J, и делаем, таким образом, броуновское движение молекулы даже для очень большого J весьма отличным от классического броуновского движения.

Полное время релаксации T_1 для $J = 1$ определяется формулой

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{\text{скал}}} + \frac{1}{T_1^{\text{дип}}} = \tau_c\left(\frac{4\omega'^2}{3} + \frac{3\omega''^2}{5}\right). \tag{VIII.152}$$

Подставляя известные значения ω' и ω'', находим

$$\frac{1}{T_1} = 2{,}74\cdot 10^{12}\tau_c. \tag{VIII.152a}$$

Как объяснено выше, члены, отвечающие интерференции между скалярным взаимодействием $\omega'\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}$ и диполь-дипольным взаимодействием протонов, отсутствуют. Интересная картина наблюдается при исследовании протонного резонанса в молекуле HD. Поскольку здесь ядра молекулы различны, можно наблюдать ядерный резонанс протонов в низшем состоянии $J = 0$, однако в этом случае оба только что описанных релаксационных механизма исключаются и время протонной релаксации должно быть соответственно большим. Обсуждение результатов экспериментов с H_2 и HD проведено в § 13.

Наконец, необходимо отметить, что в гамильтониане (VIII.143) мы опустили член косвенного скалярного взаимодействия $\hbar J\mathbf{I}^1\cdot\mathbf{I}^2$. Это взаимодействие не удаётся обнаружить в молекуле H_2, так как вследствие его скалярного характера оно нечувствительно к столкновениям. Однако оно было обнаружено в молекуле HD. Этот вопрос будет рассмотрен в гл. XI.

Мы остановились на молекуле H_2, так как этот случай наиболее простой и характеризуется обилием экспериментальных данных. Очевидно, что релаксация в других двухатомных молекулах, состоящих из одинаковых или из разных ядер, может быть изучена такими же методами.

Особое положение возникает, когда одно из ядер или оба обладают квадрупольным моментом. Тогда случайные изменения электрического квадрупольного градиента вследствие столкновений становятся основным механизмом релаксации. Такой механизм описывается способом, аналогичным использованному в § 8.

Если температура такова, что молекулы в образце занимают состояния с большим числом различных значений J (как и в случае более тяжёлых молекул), то классическое рассмотрение случайного вращения, вообще говоря, вполне оправдано. Если же существует одно значение J и столкновения, приводящие к возникновению состояний с различными значениями J, происходят редко, то сферические функции второго порядка $F^{(m)}(\theta, \varphi)$ должны быть заменены тензорами $\mathscr{F}^{(m)}(\mathbf{J})$, как это делалось при рассмотрении молекул H_2. Малое количество полученных к настоящему времени экспериментальных данных делает нецелесообразным подробное обсуждение указанного случая.

б. Релаксация в одноатомных газах

Релаксация ядерного спина $1/2$ для одноатомного газа с атомами в электронном состоянии $^1S_0$ (чтобы исключить электронный магнетизм) осуществляется благодаря взаимодействию, которое возникает во время столкновения между двумя ядерными магнитными моментами. Порядок величины времени релаксации, обусловленный этим механизмом, можно оценить следующим образом. Если τ — среднее время между столкновениями, то каждый атом испытывает $1/\tau$ столкновений в 1 *сек*. В промежуток времени между столкновениями магнитные взаимодействия настолько малы, что ими можно пренебречь. Если d — наименьшее расстояние, на которое сближаются два атома, а v — их относительная скорость, то продолжительность столкновения t будет порядка d/v. Поскольку t очень мало, то разумно предположить, что амплитуда вероятности q перехода ядерного спина имеет порядок произведения времени t и энергии (в единицах частоты) магнитного взаимодействия между ядерными спинами сталкивающихся атомов

$$q \sim \frac{t\gamma\gamma'\hbar}{d^3} \sim \frac{\gamma\gamma'\hbar}{d^2 v}. \tag{VIII.153}$$

(Записывая $\gamma\gamma'$ вместо γ^2, мы учли возможность существования в газе двух различных сортов спинов.) Действия последующих столкновений некогерентны, поэтому вероятность перехода в единицу времени W, а также $1/T_1$ имеет порядок

$$\frac{1}{T_1} \approx q^2 \frac{1}{\tau} \sim \frac{\gamma^2\gamma'^2\hbar^2}{d^4 v^2} \frac{1}{\tau}. \tag{VIII.154}$$

Особенность формулы (VIII.154), которая резко отличает её, например, от формулы (VIII.152), полученной для двухатомного газа, состоит в обратной зависимости от времени столкновения. В случае водорода магнитные взаимодействия существуют даже в отсутствие столкновений, однако столкновения, делая эти взаимодействия зависящими от времени, обеспечивают возможность релаксации. Зависимость $1/T_1 \sim \tau_c$ имеет место благодаря малости времени корреляции, как показано в § 7. С другой стороны, в одноатомных газах взаимодействия существуют лишь во время столкновения и вполне естественно, что вероятность перехода пропорциональна их частоте $1/\tau$. Эту зависимость $1/T_1 \sim \tau$ не следует смешивать с аналогичной зависимостью,

существующей, согласно (VIII.91), для $\omega\tau_c \gg 1$ в случае очень вязких жидкостей или в некоторых твёрдых телах. Для них предел $\tau \to \infty$ соответствует не зависящему от времени магнитному взаимодействию (замороженная решётка), тогда как в одноатомном газе случай $\tau \to \infty$ означает отсутствие взаимодействий (свободные атомы).

Можно предположить, что во время столкновения благодаря поляризации электронных оболочек может возникать добавочное магнитное взаимодействие. Появление такого взаимодействия элементарно объясняется следующим образом. В течение времени столкновения $t \approx d/v$ можно считать, что два атома образуют двухатомную молекулу. Возникающее при этом искажение электронных оболочек можно в хорошем приближении считать мгновенным. Дополнительное взаимодействие между ядерными спинами, вызванное искажением электронных оболочек, представляет собой не что иное, как косвенное взаимодействие, описанное в гл. VI. Поскольку два атома находятся в состояниях $^1S_0$, когда они расположены на некотором расстоянии друг от друга, то это взаимодействие, по-видимому, будет в основном скалярным, и поэтому релаксационный механизм возможен только для неодинаковых ядерных спинов. В случае тяжёлых атомов этот релаксационный механизм может быть значительно более сильным, чем обычное диполь-дипольное взаимодействие.

Для спинов, больших $^1/_2$, наличие ядерного квадрупольного момента должно обеспечить основной релаксационный механизм. Следует снова подчеркнуть, что модель двухатомной молекулы, существующей в течение времени $t \approx d/v$, полезная и что отношение времен магнитной релаксации и квадрупольной релаксации в одноатомных газах должно быть сравнимым с таким же отношением для стабильных двухатомных молекул.

В. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Со времени появления первой работы Бломбергена, Парселла и Паунда [1], в которой были впервые описаны основы микроскопической теории релаксации в жидкостях и проведено сравнение с экспериментом, многими исследователями в этой области было собрано большое количество экспериментальных данных. Поэтому здесь мы не будем даже пытаться обобщить полученные результаты. Мы выберем некоторые наиболее характерные эксперименты, позволяющие сравнить количественные теоретические предсказания с экспериментальными результатами. В связи с этим можно сделать общее замечание. Предсказания теории основаны на гипотезах относительно природы обеих систем: спинов и решётки. Так как система спинов значительно проще, чем решётка (по крайней мере в жидкостях), предсказания, которые в основном зависят от природы системы спинов, более обоснованы, чем предсказания, которые зависят от структуры решётки.

§ 10. ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ОДИНАКОВЫМИ СПИНАМИ

а. Малые времена корреляции, относительные значения T_1

Установлено, что для малых времен корреляции τ_c, значительно меньших периода ларморовской прецессии спинов, спектральные плотности, а следовательно и обратные значения времён релаксации, пропорциональны τ_c. Кроме того, если предположить, что уравнение диффузии правильно описывает случайные движения молекул, то τ_c, а также $1/T_1$ пропорциональны обратной величине коэффициента самодиф-

фузии $1/D$, или, по формуле Стокса, отношению η/T, где η — макроскопическая вязкость, а T — температура.

Время релаксации протонов было измерено для большого числа органических жидкостей [1], и хотя для данной температуры произведение ηT_1 отнюдь не одно и тоже для всех изученных веществ, однако оно изменяется значительно медленнее, чем каждая из величин η или T_1 по отдельности. В табл. 5 приведены эти величины, измеренные для некоторых углеводородов.

Таблица 5. **Значения вязкости и времени релаксации протонов для различных органических жидкостей**

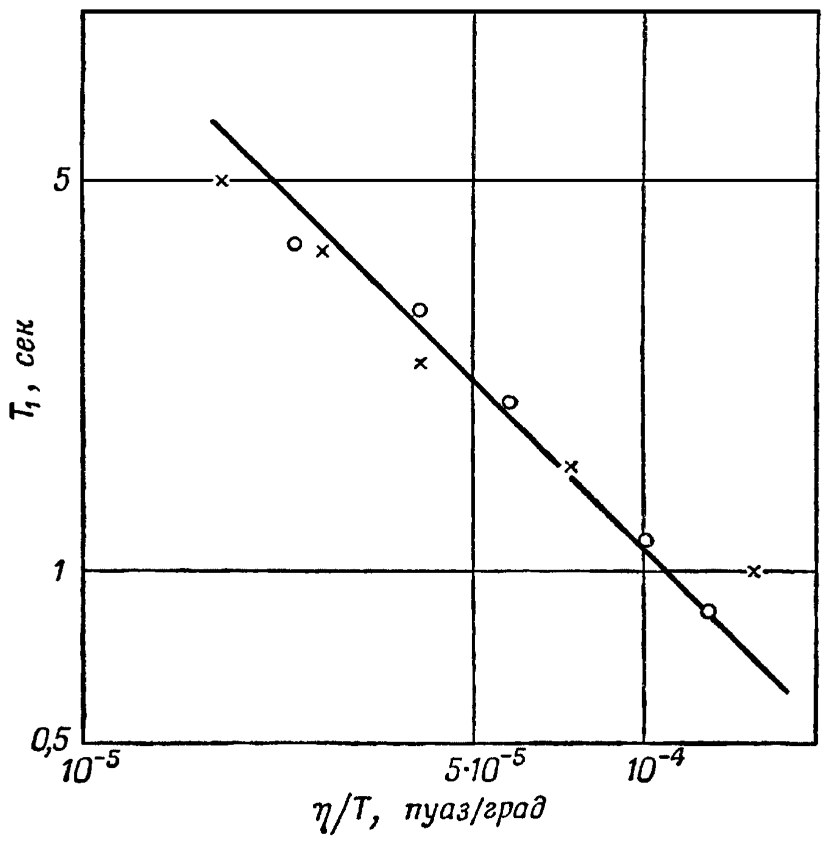
Жидкость	η, *сантипуазы*	T_1, *сек*	ηT_1
Нефтяной эфир	0,48	3,5	1,68
Лигроин	0,79	1,7	1,34
Керосин	1,55	0,7	1,09
Лёгкое машинное масло	42	0,075	0,31
Тяжёлое машинное масло	260	0,013	3,38
Минеральное масло	240	0,007	1,68

В измерения [1] входила систематическая ошибка, которая практически существенна только для больших времён релаксации. Она была обусловлена наличием некоторого количества растворённого газообразного кислорода, который не удавалось удалить. Кислород, являясь парамагнетиком, заметно уменьшал T_1. Поэтому в этих измерениях не удалось обнаружить органической жидкости с временем релаксации протонов, большим 4 *сек*. В более поздних измерениях были найдены значительно большие значения T_1, доходящие, например, для бензола до 20 *сек*.

Вследствие большого различия в молекулярной структуре перечисленных здесь разных веществ лучше всего проверить зависимость T_1 от η/T, изменяя температуру данного вещества. На фиг. 44 в логарифмической шкале изображена зависимость T_1 от η/T для этилового спирта, измеренная [1] при двух различных частотах: 29 и 4,8 *МГц*. Наклон кривой, равный -1, и независимость T_1 от ларморовской частоты находятся в согласии с теорией.

В тщательно выполненном эксперименте [5] было измерено T_1 в воде при изменении температуры от 0 до 100° С. Оказалось, что $T_1(0°) = 1{,}59$ *сек*, $T_1(100°) = 11{,}55$ *сек*. В этом же интервале температур методом спинового эха A, описанным в гл. III, был точно измерен коэффициент самодиффузии D. Установлено, что отношение $(D\eta/T)/(D\eta/T)_{25}$ постоянно с точностью до 10%, а отношение $(T_1\eta/T)/(T_1\eta/T)_{25}$ постоянно с точностью до 15% во всей указанной области температур. Экспериментальная ошибка для первого отношения равна 7%, а для второго — 2%, поэтому зависимость $D \sim (\eta/T)^{-1}$ подтверждается более точно, чем зависимость $T_1 \sim (\eta/T)^{-1}$. Такой результат не вызывает удивления, поскольку обе физические величины η и D по существу связаны с поступательным движением молекул, тогда как время релаксации связано ещё и с вращательным движением молекул.

Аналогичные выводы были сделаны при изучении зависимости T_1 от давления в области вплоть до 10^4 *атм* [6]. При этом был также измерен и коэффициент диффузии D. Например, для толуола было найдено, что в указанной области давлений произведение $D\eta$ остаётся постоянным в пределах экспериментальной ошибки, несмотря на увеличение η в 100 раз. В то же время T_1 соответственно уменьшилось лишь в



Фиг. 44. Время релаксации протонов в этиловом спирте, измеренное на частотах 29 *МГц* (×) и 4,8 *МГц* (○).

14 раз. Для объяснения этих результатов было высказано предположение, что увеличение давления более сильно влияет на поступательное движение, с которым непосредственно связаны величины D и η, чем на броуновское вращательное движение молекул, которое даёт заметный вклад в релаксацию. К сожалению, результаты этого интересного эксперимента до некоторой степени искажены неизвестным вкладом в $1/T_1$ от растворённого кислорода.

Другим важным и весьма общим следствием теории для случая малых времён корреляции является равенство T_1 и T_2. В гл. III было указано на трудность измерения значений T_2, больших чем несколько секунд. Однако удалось установить, что для бензола T_1 и T_2 равны в пределах экспериментальной ошибки и имеют значения $\sim$20 *сек.*

Для воды при резонансной частоте 30 *МГц* значение T_2 меньше T_1 на величину, зависящую от pH образца, которая для pH = 7 достигает 30% [7]. Предложенное вначале объяснение [7] содержало постулирование существования химического сдвига между двумя неэквивалентными протонами и химического обмена между ними с постоянной времени τ_e, значительно большей лярморовского периода $1/\omega$. Последующие эксперименты [8], в которых применялись образцы воды, обогащённые O^{17}, убедительно показали, что различие между $1/T_2$ и $1/T_1$ обусловлено скалярным взаимодействием между спинами протонов и спином O^{17} (естественная распространённость 0,037%), модулируемым химическим обменом. Этот механизм релаксации был рассмотрен в § 8.

б. Абсолютные значения T_1

Два вклада в $1/T_1$ для воды, связанные соответственно с вращательным и поступательным движениями молекул воды и представленные соответственно формулами (VIII.106) и (VIII.115), можно сложить вместе и записать в виде

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{a}{b}\right)^2 \frac{\gamma^4\hbar^2}{3Db^4}\left(1 + \frac{3\pi}{5}\frac{Nb^6}{a^3}\right), \tag{VIII.155}$$

где a — радиус твёрдой сферы, которой аппроксимируют молекулу в формуле Стокса; b — расстояние между протонами; D — коэффициент самодиффузии воды; N — число протонов в 1 *см*^{3}.

В выборе значения для радиуса a, который не является точно определённым молекулярным параметром, существует значительный произвол. Если предположить для простоты, что структуру воды можно представить в виде плотной гексагональной упаковки твёрдых сфер, то для a получается значение $1{,}74 \cdot 10^{-8}$ *см*. Другие параметры, входящие в (VIII.155), хорошо известны: $b = 1{,}58 \cdot 10^{-8}$, $N = 6{,}75 \cdot 10^{22}$, $D = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$ *сек/см*^{2} [5]. Пользуясь этими значениями, из (VIII.155) найдём, что $T_1 = 3{,}7$ *сек*, причём вклад в $1/T_1$ от вращательного движения в 3 раза больше вклада от поступательного движения. Поскольку экспериментальное значение T_1 равно 3,6 *сек*, то такое совпадение, учитывая грубость модели и большой произвол в выборе значения a, является случайным. Однако правильный порядок величины для T_1 вызывает удовлетворение.

В работе [9] сообщалось об измерении времени релаксации T_1 протонов в растворе метана CH_4 в жидком CS_2. Чтобы получить достаточную концентрацию метана (около 5% по объёму), образцы содержались под повышенным давлением. Низкая концентрация метана в магнитно-инертном растворителе приводит к тому, что внутримолекулярное взаимодействие четырёх спинов оказывается преобладающим. В § 7 было показано, что в таком случае, несмотря на корреляцию во взаимодействиях нескольких пар спинов, релаксация должна почти точно следовать простой экспоненте с постоянной времени T_1, лишь на 1% большей постоянной в случае, когда корреляция в движении нескольких пар спинов в жёсткой молекуле отсутствует. Экспериментальное значение $T_1 = 6{,}5$ *сек* вместе с измеренным значением вязкости было использовано для расчёта эффективного молекулярного радиуса, входящего в теорию благодаря использованию формулы Стокса. Найденное значение оказалось равным 1,71 Å. Это значение находится в очень хорошем согласии со средним значением, равным 1,91 Å, полученным несколькими методами определения молекулярных диаметров, применяемыми в кинетической теории газов.

в. Большие времена корреляции

Из формулы (VIII.105) следует, что в логарифмическом масштабе кривая зависимости T_1 от τ_c должна иметь наклон, равный -1 для $\tau_c \ll 1/\omega$ и $+1$ для $\tau_c \gg 1/\omega$ [1], а также проходить через минимум, положение которого пропорционально ω, когда $\omega\tau_c \approx 0{,}6$. Тот же самый вид должна иметь в логарифмическом масштабе кривая зависимости T_1 от η/T, если считать справедливой формулу Стокса. Все эти особенности были проверены количественно на глицерине, в котором можно изменять параметр η/T в 10^4 раз путём изменения температуры [1].

[1] Г. В. Скроцкий и А. А. Кокин [ЖЭТФ, 36, 481 (1959)] показали, что для больших времён корреляции существенное значение имеет поступательное броуновское движение, приводящее к меньшему наклону.— *Прим. ред.*

Измерения выполнялись на двух частотах: 29 и 4,8 *МГц*. Для обеих частот наблюдался минимум значения T_1. Минимум был глубже для большей частоты и соответствовал меньшему значению η/T. Эти результаты показывают, что физические предположения теории по существу были правильными. Точного согласия с формулой (VIII.105), основанной на предположении о существовании одного времени корреляции, в таком сложном веществе, как глицерин, трудно ожидать.

§ 11. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ НЕОДИНАКОВЫМИ СПИНАМИ

а. Одночастотные методы

Убедительное доказательство правильности вывода о том, что релаксация протонов в воде вызывается их взаимным диполь-дипольным взаимодействием, было получено при измерении T_1 для протонов в смесях $H_2O - D_2O$ различных концентраций [10]. По мере того как увеличивается процентное содержание тяжёлой воды, увеличивается время релаксации протонов. Последнее объясняется тем, что дейтроны, с которыми протоны связаны диполь-дипольными взаимодействиями, обладают меньшими магнитными моментами. Поскольку в смеси обмен протонов происходит быстро, они характеризуются одним временем релаксации. Очевидно, что в отсутствие такого обмена в молекулах HOH встречались бы протоны с быстрой релаксацией и в молекулах HOD — протоны с медленной релаксацией. Если предположить, что вращательное и трансляционное движения правильно описываются временами корреляции, пропорциональными η/T, то время релаксации протонов в смеси должно определяться формулой

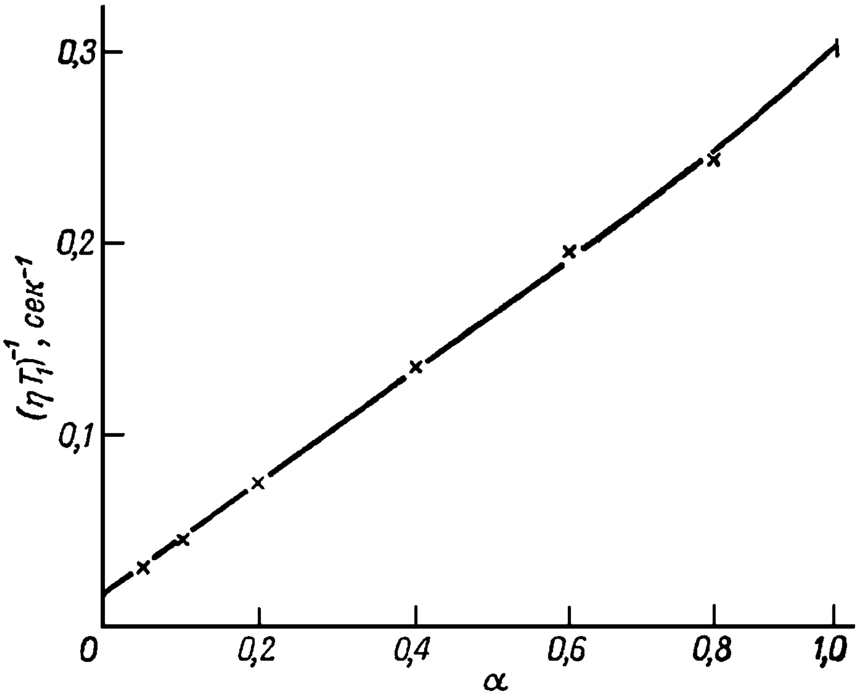
$$\frac{1}{T_1} = \eta \left(\frac{1}{T_1}\right)_W \left[\alpha + (1-\alpha)R\right]. \tag{VIII.156}$$

Здесь $(T_1)_W$ — время релаксации в чистой воде, η — отношение вязкости смеси к вязкости обычной воды, α — объёмная концентрация обычной воды в тяжёлой воде и R — коэффициент, равный

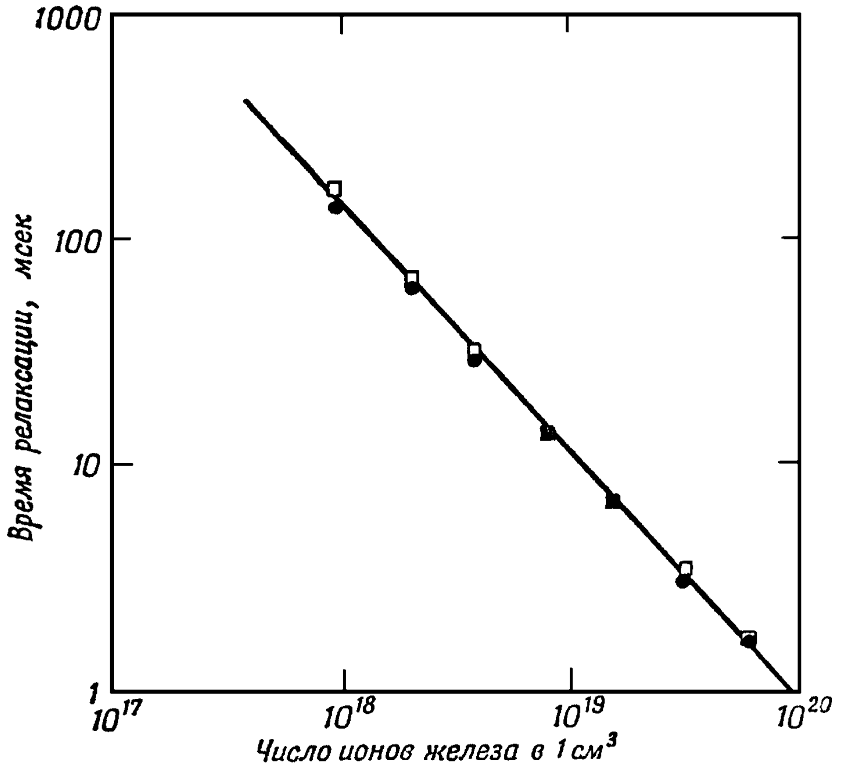
$$R = \frac{2}{3}\frac{\gamma_D^2}{\gamma_H^2}\frac{I_D(I_D+1)}{I_H(I_H+1)} = \frac{16}{9}\frac{\gamma_D^2}{\gamma_H^2} = 0{,}042. \tag{VIII.157}$$

Коэффициент $^2/_3$ выражает уменьшение роли неодинаковых спинов в релаксации (эффект $^3/_2$). Из (VIII.156) видно, что график зависимости $f(\alpha) = 1/\eta T_1$ должен быть прямой линией, пересекающей ось ординат в точке $f(0) = R(1/T_1)_W$. Как видно из фиг. 45, зависимость $1/\eta T_1$ действительно представляется прямой линией, которую можно экстраполировать до значения $\alpha = 0$ и найти $R = 0{,}056 \pm 0{,}010$. Ошибки эксперимента и неопределённости в предположениях, сделанных при получении (VIII.156), к сожалению, слишком велики, чтобы можно было говорить об убедительном объяснении эффекта $^3/_2$.

Вклад в величину, обратную времени релаксации, обусловленный наличием парамагнитных ионов в жидком образце, определяется формулой (VIII.118). Пропорциональность этого вклада концентрации N ионов была хорошо установлена экспериментально (за исключением некоторых ионов, например Cr^{2+}, при очень низких концентрациях). На фиг. 46, взятой из [11], показана зависимость T_1 и T_2 для протонов воды от концентрации ионов железа в растворе $FeNH_4(SO_4)_2 + 12H_2O$.



Фиг. 45. Зависимость обратного значения произведения протонного времени релаксации T_1 и относительной вязкости η от относительной концентрации α обычной воды в смесях $H_2O - D_2O$.



Фиг. 46. Времена продольной и поперечной релаксации протонов в парамагнитных растворах ионов железа ($FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) различных концентраций при комнатной температуре. □ — T_1; • — T_2.

Произведение NT_1 примерно постоянно и равно 10^{17}, если выразить T_1 в секундах, а N — числом ионов в 1 *см*^{3}. Принимая $N \approx 10^{17}$, $\eta = 0{,}01$, $T = 300°$, из (VIII.118) найдём $\langle \mu^2 \rangle = \gamma_S^2 \hbar^2 S'(S'+1)$, откуда $S' \approx 7/2$. Поскольку спин S иона железа равен $5/2$, то такое близкое совпадение, если учесть грубость модели, несомненно случайно. Однако совпадение абсолютного порядка величины вызывает удовлетворение. Относительную роль парамагнитных ионов в уменьшении времён ядерной релаксации можно характеризовать относительными значениями $\langle \mu^2 \rangle$, полученными из формулы (VIII.118). Как показано в § 7, не следует придавать слишком большого значения результатам сравнения этих величин с величинами, полученными из измерений восприимчивости. (Следует также помнить, что при выводе формулы (VIII.118) предполагалось, что радиус иона равен радиусу молекулы воды.)

Равенство T_1 и T_2 для протонов в водных растворах железо-аммониевых квасцов служит убедительным доказательством малости времени корреляции относительного движения парамагнитных ионов и протонов. Действительно, как следует из сравнения формул (VIII.88) и (VIII.89), равенство $T_1 = T_2$ для протонов требует равенства $J^{(i)}(\omega_S) = J^{(i)}(0)$, где $i = 0, 1, 2$. Поскольку в поле 7000 *эрстед*, в котором выполнялся этот эксперимент, ω_S ($\omega_S \gg \omega_I$) имеет порядок $1{,}25 \cdot 10^{11}$, то время корреляции для относительного движения иона и протона должно быть значительно меньше 10^{-11} *сек.*

Совсем другая картина наблюдается в водных растворах солей Mn^{2+} и в меньшей степени Gd^{2+}, где отношение T_2/T_1 для протонов меньше единицы, кроме случая очень слабых полей, и сильно зависит от поля. (Это отношение равно примерно $1/7$ в сильных полях.) Для объяснения этого эффекта предполагается [12], что, кроме диполь-дипольного взаимодействия между электронным и ядерным спином, существует ещё скалярное взаимодействие $\hbar A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$.

В предложенной модели протон присоединяется снаружи к парамагнитному иону за время τ_e, много большее времени корреляции τ_c молекулярного вращения, и в течение этого времени вследствие конечной плотности неспаренных электронов в месте нахождения протона может существовать скалярное взаимодействие $\hbar A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$. В § 8 было показано, что такое взаимодействие может обеспечить релаксационный механизм для ядерного спина I, если «электронное» поле, действующее на протон и пропорциональное $A\mathbf{S}$, случайным образом зависит от времени. Такая зависимость обусловлена либо изменением A благодаря химическому обмену с постоянной времени τ_e, либо быстрой релаксацией спина $\mathbf{S}$ с постоянной времени τ_S; при этом преобладает более быстрый из указанных двух процессов. Если любая из рассматриваемых постоянных времени заметно больше периода ларморовской прецессии электрона, то возможно заметное уменьшение протонного времени релаксации T_2 за счёт скалярного взаимодействия, в то время как T_1 в сильных полях практически не изменяется. С другой стороны, в достаточно слабых полях, где период ларморовской прецессии электронов заметно больше постоянной времени скалярного взаимодействия, вклады последнего в ядерные времена релаксации T_1 и T_2, а поэтому также и сами T_1 и T_2 становятся равными.

Электронное время релаксации T_S иона Mn^{2+} порядка 10^{-9} *сек* и, по-видимому, меньше, чем τ_e; поэтому оно является постоянной времени для этого процесса. В других парамагнитных солях, например в упоминавшихся выше квасцах железа, T_S, вероятно, в сотни раз меньше, чем в Mn^{2+}, и поэтому вклад скалярного взаимодействия (если оно существует) в величину T_2 для протонов, по-видимому, ничтожен по сравнению с вкладом диполь-дипольного взаимодействия. Этим можно объяснить наблюдаемое равенство ядерных времён T_1 и T_2 даже в сильных полях.

Предположение о скалярном взаимодействии $\hbar A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ позволяет также (как уже упо-

миналось в конце § 8) естественным образом объяснить сдвиг частоты ядерного резонанса, наблюдаемый в концентрированных растворах парамагнитных ионов [13]. Ещё более убедительное доказательство существования значительного скалярного взаимодействия между электроном и протоном в растворах Mn^{2+} будет рассмотрено ниже.

Анализ экспериментов, выполненных на $CHCl_3$, PCl_3 и PBr_3, [14] даёт другой пример релаксации спина I, обусловленной скалярным взаимодействием $\hbar A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ с другим (ядерным) спином S, который обладает квадрупольным моментом и поэтому имеет очень малое время релаксации $(T_1)_s = (T_2)_s = \tau$.

Времена релаксации спина I определяются формулами

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_1}\right)_I &= DD + \frac{2A^2}{3}S(S+1)\frac{\tau}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau^2}, \\ \left(\frac{1}{T_2}\right)_I &= DD + \frac{A^2}{3}S(S+1)\left[\tau + \frac{\tau}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau^2}\right], \end{aligned} \tag{VIII.158}$$

где первый член DD представляет собой вклад в $1/T_1$ и $1/T_2$ от диполь-дипольного взаимодействия со спином S. Этот вклад, одинаковый для T_1 и T_2, не зависит от ядерной частоты вследствие очень малого времени корреляции диполь-дипольного взаимодействия (сильное сужение). Второй член в каждом из равенств (VIII.158) определяет вклад скалярного взаимодействия, как это следует из (VIII.127).

Равенства (VIII.158) содержат три неизвестные величины DD, τ, A, которые могут быть определены для каждого из рассматриваемых ниже веществ следующим образом.

$CHCl_3$. *Спин I принадлежит протону, спин S — ядру хлора.* Экспериментально установлено, что $T_1 = 40$ *сек*, $T_2 = 10$ *сек*, и обе величины не зависят от частоты. Отсюда следует

$$(\omega_I-\omega_S)\tau \gg 1 \qquad \text{и} \qquad \frac{1}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau^2} \ll 1.$$

Тогда

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_I = DD, \qquad \left(\frac{1}{T_2}\right)_I - \left(\frac{1}{T_1}\right)_I = \frac{A^2}{3}S(S+1)\tau.$$

К счастью, время релаксации хлора τ может быть получено из измерения ширины его линии, которое для Cl^{35} оказалось равным $\tau = 34$ *мксек*. Таким образом, получаем три параметра:

$$\frac{1}{DD} = 40\ \textit{сек}, \qquad \left(\frac{A}{2\pi}\right)_{Cl^{35}} = 5{,}5\ \textit{сек}^{-1}, \qquad \tau = 34\ \textit{мксек}.$$

В действительности существует два изотопа хлора Cl^{35} и Cl^{37}, спины которых равны $3/2$, а их изотопическое отношение равно $3:1$. Эти изотопы имеют различные магнитные и квадрупольные моменты и поэтому разные значения A и τ. Однако отношение

$$\frac{(A^2\tau)_{35}}{(A^2\tau)_{37}} = \left(\frac{\gamma_{35}}{\gamma_{37}}\right)^2\left(\frac{Q_{35}}{Q_{37}}\right)^2 \approx 0{,}9$$

и вклады в $(1/T_2)_I - (1/T_1)_I$ от каждого спина отличаются незначительно. В пределах экспериментальной точности этим различием можно пренебречь. Постоянная сверхтонкого взаимодействия для ядра Cl^{37} должна быть порядка

$$\left(\frac{A}{2\pi}\right)_{Cl^{37}} \approx 5{,}5\,\frac{\gamma_{35}}{\gamma_{37}} \approx 3{,}8\ \textit{сек}^{-1}.$$

PCl_3. *Спин I принадлежит ядру* P^{31}. Аналогичным образом находим

$$(T_1)_I = 4\ сек, \qquad (T_2)_I = 9\ мсек, \qquad (\tau)_{35} = 4\ мксек,$$

отсюда

$$\left(\frac{A}{2\pi}\right)_{Cl^{35}} \approx 110\ сек^{-1}.$$

PBr_3. *Спин S принадлежит ядру брома.* Сигнал от брома обнаружить не удаётся, что свидетельствует об очень малом значении его времени релаксации τ. Такой вывод подтверждается существованием частотной зависимости T_1, представленной следующим рядом значений:

Частота, *МГц*	16	8	4	3	2
T_1, *сек*	3,8	2	0,8	0,5	0,3

Используя первую формулу (VIII.158), находим

$$\frac{1}{DD} = 3{,}8\ сек, \qquad \tau = 0{,}32\ мксек, \qquad \frac{A}{2\pi} = 700\ сек^{-1}.$$

Тогда из второго равенства (VIII.158) при 16 *МГц* найдём, что $T_2 = 30$ *мсек*, что подтверждается прямым измерением этой величины.

Здесь мы снова пренебрегли небольшой разницей во вкладах от двух изотопов брома Br^{79} и Br^{81}.

б. Двухчастотные методы

Двухчастотные методы стали в последние годы важным инструментом изучения ядерного магнетизма. В этих методах возбуждение радиочастотным полем одного перехода системы спинов сопровождается одновременным детектированием на другой частоте другого перехода этой же системы спинов. Первый эксперимент этого типа [15], доказавший реальность квадрупольной релаксации в твёрдых телах, будет описан в гл. IX. Часто обе частоты представляют собой ларморовские частоты спинов I и S, принадлежащие двум различным сортам ядер. Возбуждение спинов S будет влиять и на спины I, поскольку между ними существует взаимодействие, и поведение спинов I при одновременном возбуждении спинов S (или после, в экспериментах переходного типа) может дать полезную информацию о природе этого взаимодействия. В частности, если спином S является электронный спин, то в результате может иметь место значительное увеличение поляризации спинов I, т. е. их динамическая поляризация, как мы будем называть это явление. Двухчастотные методы, впервые предложенные в работе [16] и применённые к металлам [17] (см. гл. IX), будут рассмотрены здесь в связи с изучением механизмов релаксации в жидкостях.

1. Молекула HF [11, 18]. В § 7 и 8 было показано, что если релаксация спинов I и S двух разных сортов ядер вызывается их диполь-дипольным или скалярным взаимодействиями, зависящими от времени соответственно благодаря броуновскому движению молекул или химическому обмену между молекулами, то свободное движение их векторов намагниченности, вызванное релаксацией, описывается системой связанных уравнений (по крайней мере для продольных составляющих). Чтобы облегчить сравнение с экспериментальными результатами, полученными в работах [11] и [18] (где можно также найти теоретические результаты, полученные другим путём),

изменим принятые ранее обозначения и перепишем уравнения движения для векторов намагниченности в следующей форме:

$$\begin{aligned}\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} &= -\varrho\big[\langle I_z\rangle - I_0\big] - \sigma\big[\langle S_z\rangle - S_0\big],\\ \frac{d\langle S_z\rangle}{dt} &= -\varrho'\big[\langle S_z\rangle - S_0\big] - \sigma'\big[\langle I_z\rangle - I_0\big],\end{aligned} \tag{VIII.159}$$

где ϱ, σ, ϱ', σ' — новые обозначения величин, которые мы раньше соответственно обозначали как $1/T_1^{II}$, $1/T_1^{IS}$, $1/T_1^{SS}$, $1/T_1^{SI}$ и которые вычисляются по формуле (VIII.88) для диполь-дипольного взаимодействия и по формуле (VIII.121) для скалярного спин-спинового взаимодействия.

Сделаем следующие упрощающие предположения, хорошо оправдывающиеся для случая жидкой кислоты HF, которую рассмотрим в первую очередь:

1) можно пренебречь диполь-дипольным взаимодействием между спинами, принадлежащими различным молекулам;

2) можно пренебречь временем, в течение которого каждый спин S в процессе химического обмена не связан со спином I.

При этих предположениях спектральные плотности $J^{(0)}(\omega)$, $J^{(1)}(\omega)$, $J^{(2)}(\omega)$, входящие в формулы, определяющие времена диполь-дипольной релаксации, можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}J^{(0)}(\omega) &= \frac{24\delta}{15}\frac{1}{1+\omega^2\tau_c^2},\\ J^{(1)}(\omega) &= \frac{4\delta}{15}\frac{1}{1+\omega^2\tau_c^2},\\ J^{(2)}(\omega) &= \frac{16\delta}{15}\frac{1}{1+\omega^2\tau_c^2},\end{aligned} \tag{VIII.159a}$$

где $\delta = \gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2\tau_c/b^6$; τ_c — время корреляции для случайного вращения молекулы; b — расстояние между ядрами водорода и фтора в молекуле HF.

Для скалярного взаимодействия $\hbar A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ с постоянной времени химического обмена τ_e применимы формулы (VIII.121) и (VIII.122). При этих условиях имеем

$$\begin{aligned}\varrho = S(S+1)\Bigg\{&\frac{\delta}{15}\left[\frac{2}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{6}{1+\omega_I^2\tau_c^2} + \frac{12}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\tau_c^2}\right] +\\ &+\frac{2A^2}{3}\frac{\tau_e}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_e^2}\Bigg\},\end{aligned} \tag{VIII.160}$$

$$\sigma = I(I+1)\left\{\frac{\delta}{15}\left[\frac{-2}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{12}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\tau_c^2}\right] - \frac{2A^2}{3}\frac{\tau_e}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_e^2}\right\},$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_2^I} = S(S+1)\Bigg\{&\frac{\delta}{15}\Bigg[4 + \frac{1}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{3}{1+\omega_I^2\tau_c^2} + \frac{6}{1+\omega_S^2\tau_c^2}+\\ &+\frac{6}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\tau_c^2}\Bigg] + \frac{A^2}{3}\left[\tau_e + \frac{\tau_e}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_e^2}\right]\Bigg\}.\end{aligned} \tag{VIII.161}$$

Аналогичные формулы для ϱ', σ' и $1/T_2^S$ получаются простой заменой индексов I на S. Если для каждого спина существует дополнительный релаксационный механизм, кроме взаимодействия между ними, то к величинам ϱ и $1/T_2^I$ (или ϱ' и $1/T_2^S$) необходимо

прибавить дополнительный член. В большинстве жидкостей диполь-дипольное время корреляции τ_c достаточно мало, поэтому можно пренебречь произведениями вида $\omega_{I,S}\tau_c$ (сильное сужение) и переписать (VIII.161) в форме

$$\begin{aligned} \varrho &= S(S+1)\left\{\frac{4\delta}{3}+\frac{2A^2}{3}\frac{\tau_e}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_e^2}\right\},\\ \sigma &= I(I+1)\left\{\frac{2\delta}{3}-\frac{2A^2}{3}\frac{\tau_e}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_e^2}\right\},\\ \frac{1}{T_2^I} &= S(S+1)\left\{\frac{4\delta}{3}+\frac{A^2}{3}\tau_e\left[1+\frac{1}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_e^2}\right]\right\}. \end{aligned} \qquad \text{(VIII.162)}$$

Для HF, где $I = S = 1/2$, будем иметь

$$\begin{aligned} \varrho &= \varrho' = \delta+\frac{A^2}{2}\frac{\tau_e}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_e^2},\\ \sigma &= \sigma' = \frac{\delta}{2}-\frac{A^2}{2}\frac{\tau_e}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_e^2},\\ \frac{1}{T_2^I} &= \frac{1}{T_2^S}=\frac{1}{T_2}=\delta+\frac{A^2}{4}\left[\tau_e+\frac{\tau_e}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_e^2}\right]. \end{aligned} \qquad \text{(VIII.163)}$$

Таким образом, в (VIII.163) содержится три независимых параметра ϱ, σ, T_2, измеряя которые можно найти три физические величины δ, A, τ_e. Одна из этих величин, а именно τ_e, может изменяться по желанию в больших пределах простым изменением концентрации воды в HF, которая действует как катализатор по отношению к обмену протонов между молекулами. Были выполнены следующие эксперименты.

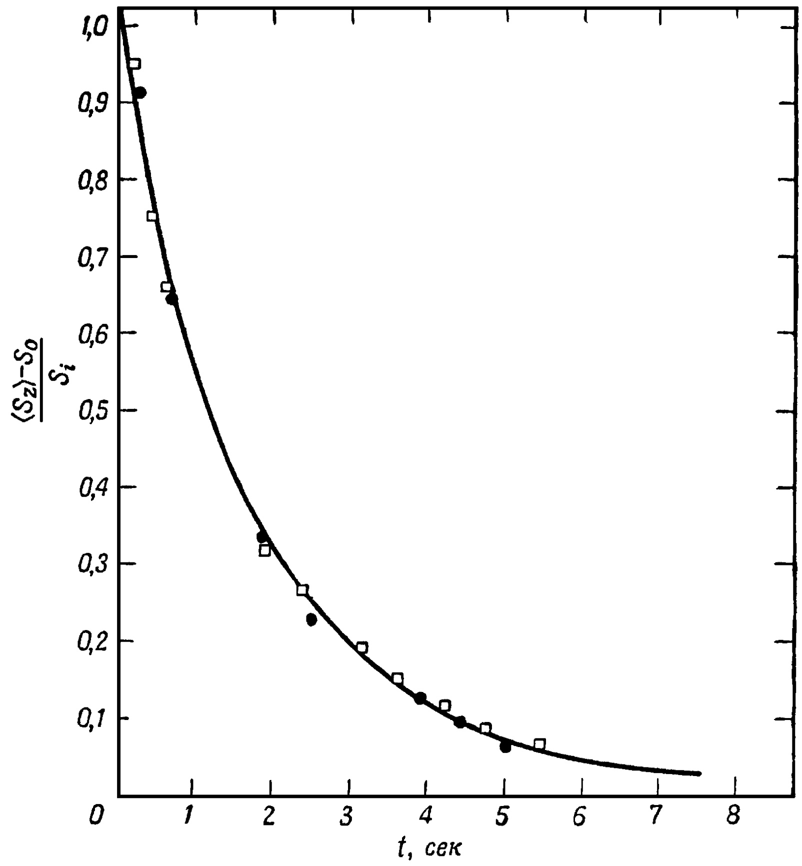
1. После приложения 180°-импульса, действующего на один сорт спинов, например S, измерялось затухание продольной намагниченности каждого сорта спинов. Экспериментальная методика, описанная в гл. III, состоит в следующем: после каждого 180°-импульса в различные моменты t прикладывались 90°-импульсы, вызывая появление сигналов, пропорциональных $I_z(t)$ или $S_z(t)$. Решая систему (VIII.159) для $\varrho = \varrho'$, $\sigma = \sigma'$ при начальных условиях $\langle S_z\rangle = -S_0$, $\langle I_z\rangle = I_0$, соответствующих моменту окончания 180°-импульса, находим

$$\begin{aligned} \langle I_z\rangle - I_0 &= -\frac{1}{2}S_i\big(e^{-t/D_1}-e^{-t/T_1}\big),\\ \langle S_z\rangle - S_0 &= \frac{1}{2}S_i\big(e^{-t/D_1}+e^{-t/T_1}\big), \end{aligned} \qquad \text{(VIII.164)}$$

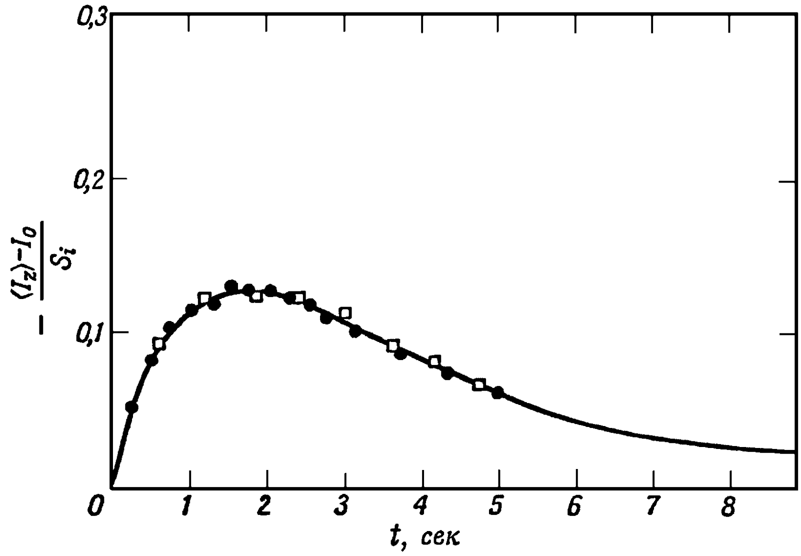
где

$$T_1=\frac{1}{\varrho+\sigma},\qquad D_1=\frac{1}{\varrho-\sigma},\qquad S_i=\langle S_z\rangle_i-S_0=-2S_0.$$

В то время как разность $\langle S_z\rangle - S_0$ является суммой двух экспонент (кривая затухания обычной формы), изменение во времени разности $\langle I_z\rangle - I_0$ обладает замечательной особенностью. Начинаясь от нуля, она проходит через максимум (или минимум, если $\sigma < 0$), а затем снова затухает до нуля. На фиг. 47 и 48 для образца HF изображены графики зависимости величин $(\langle S_z\rangle - S_0)/S_i$ и $-(\langle I_z\rangle - I_0)/S_i$ от времени, отсчитываемого от момента окончания действия 180°-импульса, приложенного к спинам S. Сплошными кривыми изображены зависимости $(\langle S_z\rangle - S_0)/S_i$ и $-(\langle I_z\rangle - - I_0)/S_i$ от времени, вычисленные по формулам (VIII.164) для значений $T_1 = 1{,}27$ *сек*



Фиг. 47. Изменение продольной намагниченности ядерных спинов S во времени после возбуждения их 180°-импульсом. Сплошная кривая описывается теоретическим выражением $\dfrac{\langle S_z\rangle - S_0}{S_i} = \dfrac{1}{2}\left[\exp\left(-\dfrac{t}{D_1}\right) + \exp\left(-\dfrac{t}{T_1}\right)\right]$, где $T_1 = 1{,}27$ *сек*, $D_1 = 2{,}25$ *сек*. Экспериментальные точки соответствуют: □ — протонам, • — ядрам фтора.



Фиг. 48. Изменение продольной намагниченности ядерных спинов I во времени после возбуждения спинов другого сорта S 180°-импульсом. Сплошная кривая описывается теоретическим выражением $-\dfrac{\langle I_z\rangle - I_0}{S_i} = \dfrac{1}{2}\left[\exp\left(-\dfrac{t}{D_1}\right) - \exp\left(-\dfrac{t}{T_1}\right)\right]$, где $T_1 = 1{,}27$ *сек*, $D_1 = 2{,}25$ *сек*. Экспериментальные точки соответствуют: □ — протонам, • — ядрам фтора.

и $D_1 = 2{,}25$ *сек*; последние подобраны таким образом, чтобы имело место наилучшее совпадение с экспериментальными точками, нанесёнными на те же графики. Совпадение между теоретическими кривыми и экспериментальными результатами лучше, чем можно было бы ожидать.

2. К тому же образцу прикладывались одновременно 90°-импульсы, действовавшие на каждый сорт спинов, после окончания действия которых начиналось затухание поперечной намагниченности. Это затухание было изучено методом спинового эха и в соответствии с теорией описывалось одной экспонентой с постоянной времени, одинаковой для каждого сорта спинов:

$$T_2 = 0{,}43 \pm 0{,}15 \text{ сек.}$$

3. Сильное радиочастотное поле непрерывно действовало на спины одного сорта, например S, приводя к $\langle S_z \rangle = 0$. При этом наблюдалось установившееся значение $\langle I_z \rangle$, определяемое выражением

$$\langle I_z \rangle_{\text{уст}} = I_0 + \frac{\sigma}{\varrho} S_0. \qquad \text{(VIII.165)}$$

Было найдено, что значение $\langle I_z \rangle$ примерно на 30% больше I_0.

Если бы спин-спиновое взаимодействие было чисто диполь-дипольным, как предполагалось до выполнения эксперимента, то ожидаемые результаты, согласно (VIII.163), должны были бы быть следующими:

$$\varrho = 2\sigma = \frac{1}{T_2} \qquad \text{и} \qquad \frac{T_1}{D_1} = \frac{\varrho - \sigma}{\varrho + \sigma} = \frac{1}{3}.$$

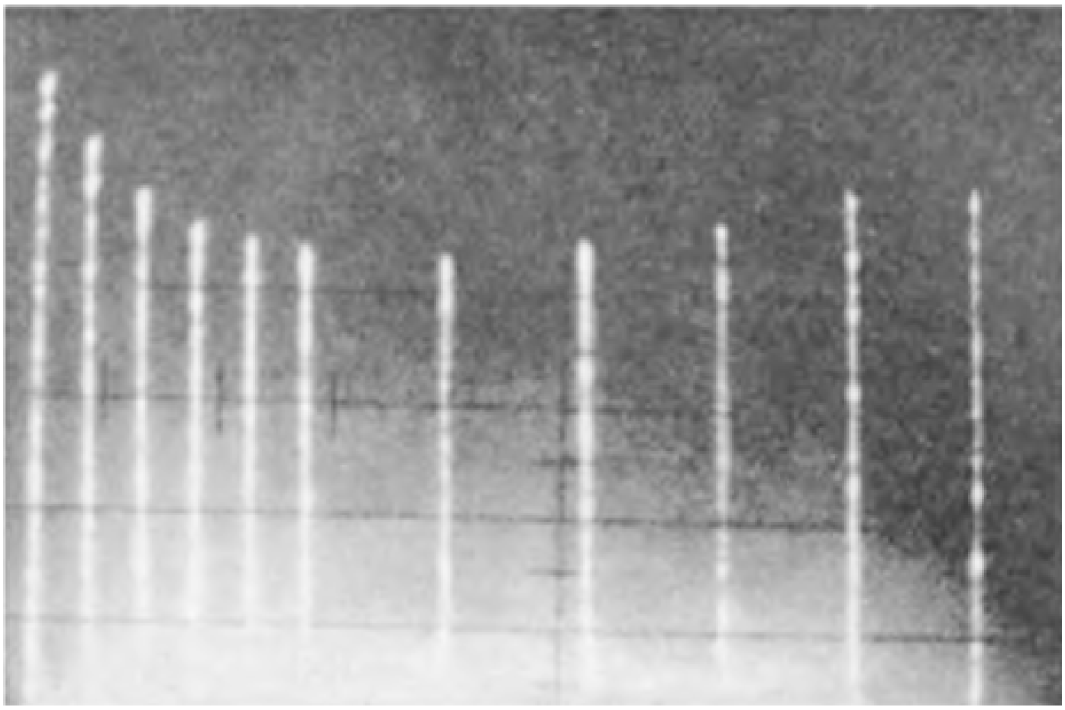
Однако экспериментально найдено, что $T_1/D_1 = 1{,}27/2{,}25 = 0{,}56$. Расхождение с опытом для T_2 было ещё большим. Из теории вытекает $T_2/T_1 = 2/3$, а экспериментальное значение оказалось равным $0{,}43/1{,}27$. Наконец, следовало ожидать увеличение намагниченности, соответствующее равенству

$$\frac{\langle I_z \rangle_{\text{уст}} - I_0}{S_0} = \frac{\sigma}{\varrho} = \frac{1}{2},$$

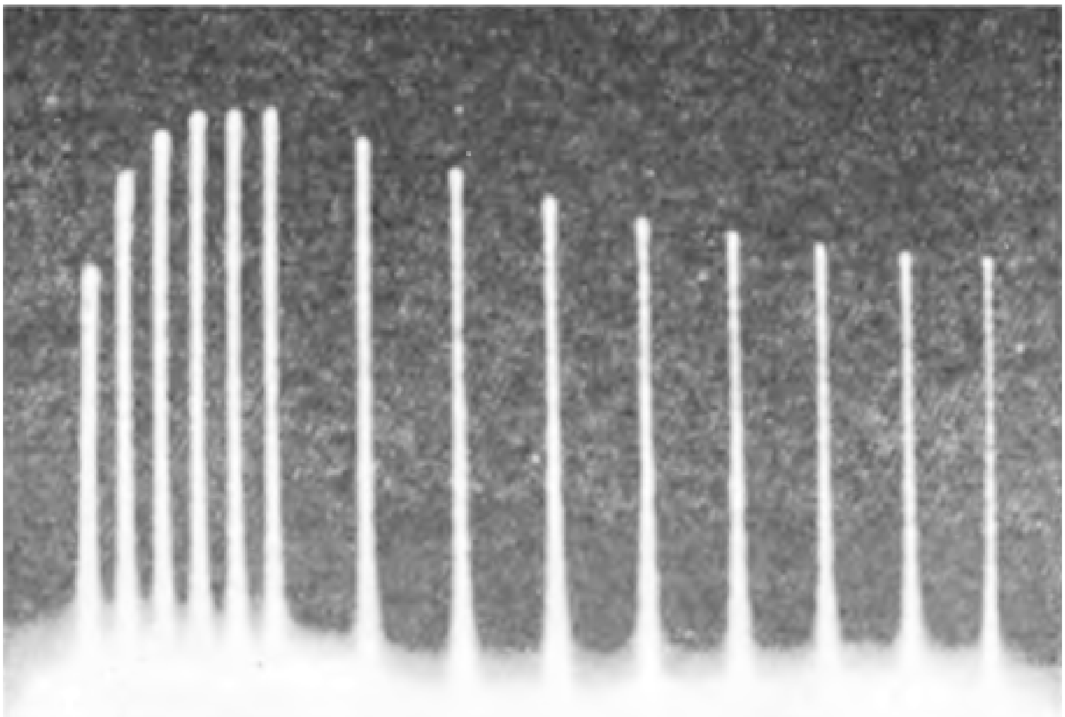
в то время как измеренное значение оказалось равным $1/3$.

Правильность предположения о том, что эти расхождения объясняются существованием скалярного взаимодействия $\hbar A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$, модулируемого химическим обменом, на который в свою очередь оказывают каталитическое действие малые количества воды, было эффектно продемонстрировано следующим экспериментом. После того как был найден характер изменения $I_z(t)$ в результате действия 180°-импульса, действующего на спины S в очень чистом образце HF, к последнему был на несколько секунд открыт доступ воздуха, чтобы он мог абсорбировать некоторое количество атмосферной влаги. Затем образец снова был запаян и эксперимент повторён. На фиг. 49 и 50 для обоих экспериментов приведены осциллограммы сигналов, следующих за 90°-импульсами, действующими на спины I в различные промежутки времени. Для более чистого образца величина $\langle I_z(t) \rangle - I_0$ отрицательна и проходит через минимум, тогда как для образца с большим содержанием воды она положительна и проходит через максимум.

Согласно выражениям (VIII.164), чистому образцу соответствует отрицательное значение σ или, согласно (VIII.163), скалярное взаимодействие значительно сильнее влияет на релаксацию, чем диполь-дипольное; для более влажного образца наоборот — диполь-дипольное взаимодействие влияет сильнее скалярного. Это означает,



Фиг. 49. Амплитуды сигналов свободной прецессии ядер фтора после 90°-импульсов с ларморовской частотой ядер фтора, которые следуют за 180°-импульсом с ларморовской частотой протонов. Сигналы получены от очень чистого образца плавиковой кислоты.



Фиг. 50. Те же самые сигналы, что и на фиг. 49, от того же образца, но после того как ампула с образцом была на несколько секунд распаяна для поглощения атмосферной влаги.

что τ_e в более чистом образце имеет большее значение, по крайней мере для $|\omega_I - \omega_S|\tau_e \ll 1$. Для одного из образцов описанные выше эксперименты, а также некоторые их варианты [18] позволили определить $T_1 = 1/(\varrho + \sigma)$, $D_1 = 1/(\varrho - \sigma)$ и T_2, откуда, с помощью (VIII.163), были найдены значения σ, A и τ_e. Практически A и τ_e могут быть получены отдельно, если $|\omega_I - \omega_S|\tau_e \sim 1$; если же $|\omega_I - \omega_S|\tau_e \gg 1$ или $|\omega_I - \omega_S|\tau_e \ll 1$, то, как видно из (VIII.163), можно найти только произведение $A^2\tau_e$. Используя образец с некоторым содержанием воды, чтобы $|\omega_I - \omega_S|\tau_e = 1$, т. е. в таком поле, чтобы $\tau \sim 10^{-7}$ *сек*, для A получим $A/2\pi = 615 \pm 50$ *Гц*.

Таким образом, ясно, что скалярное взаимодействие по порядку величины меньше, чем диполь-дипольное и, как показано раньше, может служить основным релаксационным механизмом благодаря его большей эффективности, обусловленной значительно большим временем корреляции.

В принципе, в случае очень сухого образца ($\tau_e \gg 1/A$) для каждого сорта спинов при наблюдении резонанса должна появляться дублетная структура с расщеплением 615 *Гц*. Однако для этого необходимо неправдоподобно малое содержание воды в образце.

Для дальнейшего ознакомления с очень интересными релаксационными процессами в HF и их интерпретацией с точки зрения химической физики читатель отсылается к работе [18]. Достаточно сказать, что эксперименты, описанные в этой работе, дали дальнейшее подтверждение правильности теории релаксации [1] в жидкостях в целом.

2. Взаимодействие между ядерным и электронным спинами. Эксперименты по динамической поляризации ядер, очень похожие по существу на эксперименты, описанные выше, но в некоторых отношениях более эффективные благодаря значительной разнице в ларморовских частотах двух разных сортов взаимодействующих спинов, были выполнены в растворах свободных радикалов или ионов с неспаренными электронными спинами.

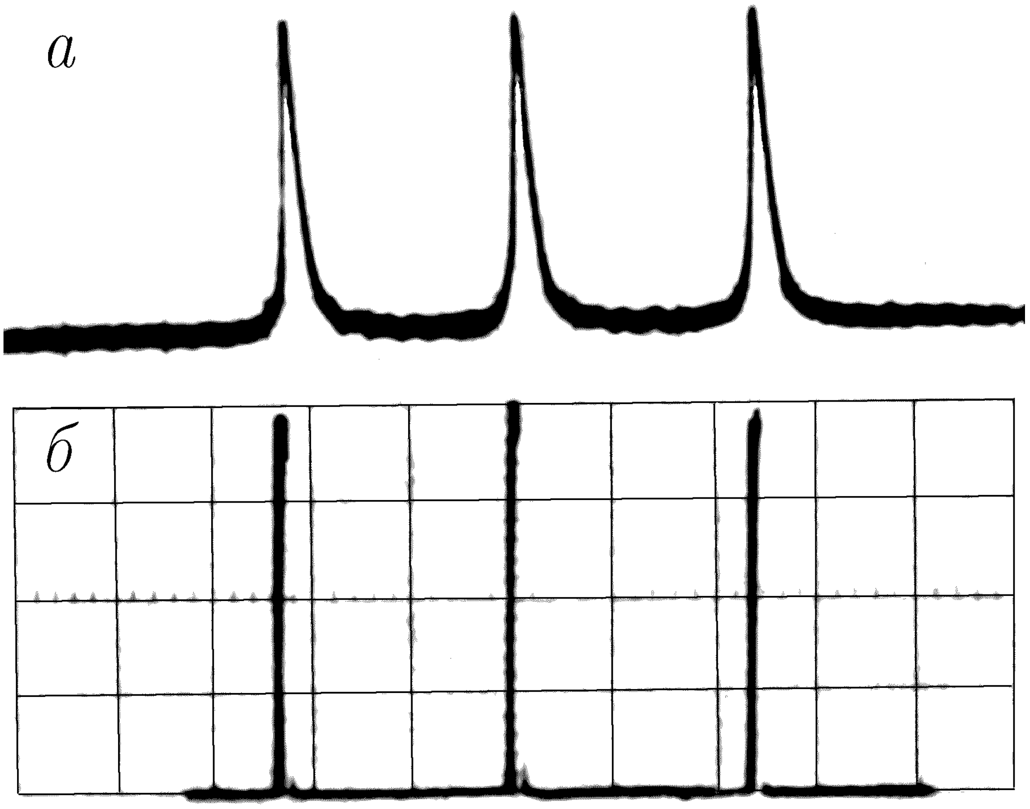
Диполь-дипольное взаимодействие. В растворе нафталина в 1,2-диметоксиэтане [19] частичное насыщение электронного резонанса свободного радикала (образованного при отрицательной ионизации нафталина), выполненное в поле 17,8 *эрстед*, привело к изменению поляризации протонов растворителя примерно в 60 раз.

Зная мощность, необходимую для насыщения электронного резонанса при 50 *МГц*, и предполагая, что уравнения Блоха с $T_1 = T_2$ применимы для его описания, можно вычислить установившееся значение $\langle S_z\rangle - S_0 \approx -S_0/5$, так как ширина линии электронного резонанса известна. В этом случае из первого уравнения (VIII.159) находим

$$\langle I_z\rangle = I_0 - \frac{\sigma}{\varrho}\big(\langle S_z\rangle - S_0\big) \approx I_0 + \frac{\sigma}{\varrho}\,\frac{S_0}{5}.$$

Для протонов $S_0/I_0 \approx -660$, поэтому измеренное значение $\langle I_z\rangle/I_0 \approx -60$ согласуется с теоретическим при $\sigma/\varrho = 1/2$, что соответствует чисто диполь-дипольному взаимодействию между электронным и ядерным спинами в отсутствие «утечки», т. е. заметного вклада в ядерную релаксацию, обусловленного другим механизмом, отличным от механизма взаимодействия с электронами. Относительная узость электронной резонансной линии иона нафталина, позволяющая достигнуть её насыщения при сравнительно небольшой мощности радиочастотного поля, объясняется сильными обменными взаимодействиями между электронными спинами и поэтому требует применения концентрированных растворов. Время релаксации протонов получается малым, а ширина линии протонного резонанса — большой (доли эрстеда). Эта особенность затрудняет некоторые применения рассматриваемого эффекта, например, в мазерах.

Указанный недостаток отсутствует у другого свободного ион-радикала $ON(SO_3)_2^{2-}$ (дисульфонат пероксиламин), где отсутствует обменное сужение и при больших разве-



Фиг. 51. *а* — электронный спектр водного раствора дисульфоната пероксиламина в поле 3000 *эрстед*. *б* — сигналы протонного мазера, наблюдаемые при насыщении соответствующей электронной линии на фотографии *а*.

дениях наблюдаются узкие линии электронного резонанса [20]. Электронный спектр, изображённый на осциллограмме фиг. 51, *а*, состоит из трёх линий, обусловленных сверхтонким взаимодействием электронного спина $\mathbf{S}$ с ядерным спином $\mathbf{K}$ ядра N^{14}. Интервалы между линиями равны 13 *эрстед* или 36,4 *МГц*. Насыщение одной из линий приводит к увеличению абсолютной величины и изменению знака ядерной поляризации спинов I протонов воды, в которой растворён дисульфонат.

Ранее было отмечено (после (VIII.88a)), что в случае очень быстрого относительного движения электронного и ядерного спинов первое из уравнений (VIII.87) или (VIII.159) остаётся справедливым, даже при наличии сверхтонкого взаимодействия $\hbar A\mathbf{K}\cdot\mathbf{S}$ между электронным и ядерным спином $\mathbf{K}$ (здесь N^{14}), принадлежащим тому же самому иону. Чтобы определить величину установившейся ядерной поляризации

$$\langle I_z\rangle = I_0 - \frac{\sigma}{\varrho}\big(\langle S_z\rangle - S_0\big), \tag{VIII.165a}$$

необходимо вычислить значение $\langle S_z\rangle$ при условии насыщения одной из линий электронного спектра иона. В сильном поле составляющие спинов электрона S_z и ядра N^{14} K_z в направлении поля являются хорошими квантовыми числами. Если предположить, что при насыщении перехода $|{}^1\!/_2, K_z\rangle \to |-{}^1\!/_2, K_z\rangle$ населённости других уровней иона остаются неизменными (чисто электронная релаксация иона), то в результате получим

$$\langle S_z\rangle = \frac{2}{3}\,S_0 \qquad \text{и} \qquad \langle S_z\rangle - S_0 = -\frac{1}{3}\,S_0,$$

откуда, согласно (VIII.165а), принимая $\sigma/\varrho = 1/2$, находим

$$\frac{\langle I_z \rangle}{I_0} \approx \frac{1}{6}\frac{S_0}{I_0} \approx -110. \qquad \text{(VIII.166)}$$

Увеличение ядерной протонной поляризации, равное приблизительно половине этой величины, наблюдалось в водных растворах дисульфоната пероксиламина в поле 3000 *эрстед* [21]. На фиг. 19 изображены нормальный и увеличенный протонные сигналы. Образец помещался в катушку, которая располагалась в микроволновом резонаторе. Микроволновая мощность, поступавшая в резонатор от магнетрона, работавшего в непрерывном режиме, была недостаточна для полного насыщения электронной линии и поэтому увеличение ядерной поляризации было меньше значения $1/6(S_0/I_0)$, вытекающего из формулы (VIII.166).

Внешнее поле могло быть сделано достаточно однородным, чтобы осуществить генерацию мазерного типа на протонных спинах, как показано в гл. III. На осциллограмме фиг. 51, *б* изображены сигналы от протонов [21], полученные следующим образом. Выводы радиочастотной катушки, окружающей образец при непрерывно работающем на частоте ν_S магнетроне, отключались от ядерного генератора и подключались просто к усилителю. Поле H_0 линейно изменялось с очень малой скоростью так, чтобы частота, соответствующая каждой из трёх электронных линий иона, могла быть последовательно сделана равной ν_S. При реализации резонансных условий для одной из этих линий составляющая протонной ядерной намагниченности вдоль поля достигала большого отрицательного значения (приблизительно $-50\chi_H H_0$) и возникала автогенерация, которая продолжалась до тех пор, пока изменение поля не нарушало условий электронного резонанса. Напряжение, индуцируемое в радиочастотной катушке прецессирующими протонами в период генерации, усиливалось, детектировалось и подавалось на осциллограф, на экране которого сигнал фотографировался. Наблюдались три таких сигнала — по одному для каждой электронной линии.

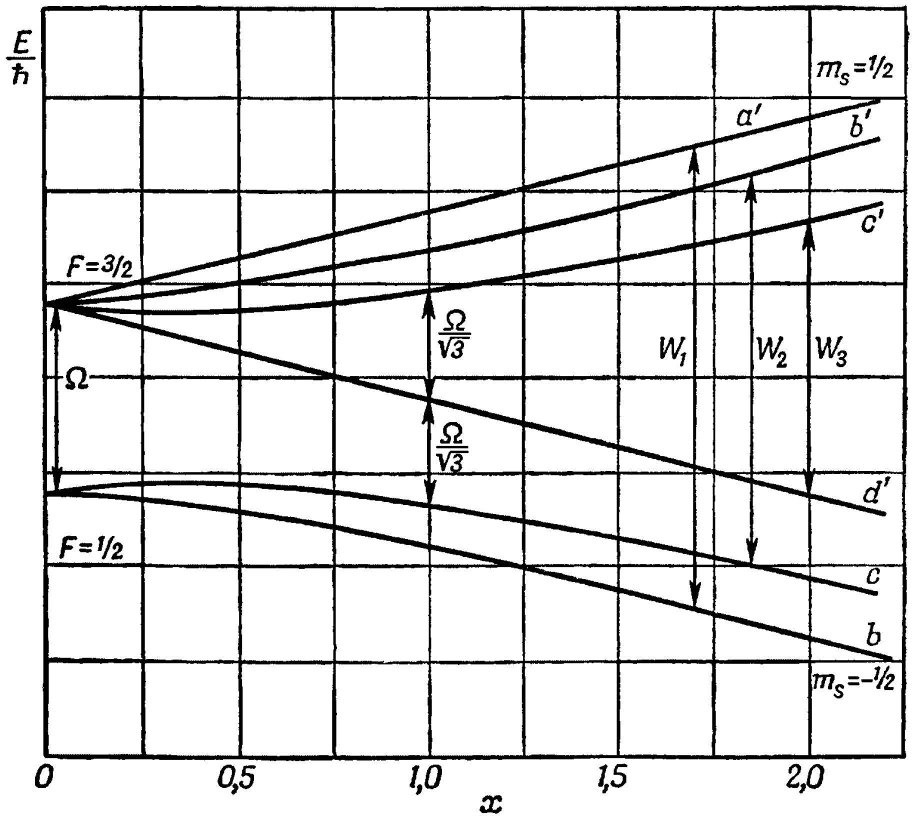
Эксперименты по динамической поляризации были выполнены также в слабых полях в интервале от 20 до 80 *эрстед* [22, 23]. Схема электронных энергетических уровней, изображённая на фиг. 52, описываемая хорошо известной формулой Брейта–Раби, становится более сложной. В этом случае для получения динамической ядерной поляризации может оказаться необходимым возбудить значительно большее число электронных переходов. Соответствующие частоты имеют порядок 150 *МГц*, поэтому полного насыщения электронного перехода можно достигнуть значительно легче, чем в микроволновой области. Таким образом, для протонов растворителя можно получить увеличение ядерной поляризации примерно в 100 раз [22].

Динамическую поляризацию такого же порядка или больше можно также получить для Li^7 и F^{19}, растворяя вещества, содержащие эти ядра, в водном растворе дисульфоната пероксиламина. На фиг. 53 изображены нормальный и увеличенный сигналы протонов и увеличенные сигналы Li^7 и F^{19} (нормальные сигналы ниже уровня шума) в поле 72 *эрстед*.

Выше уже отмечалось, что вследствие существования сверхтонкой структуры полное насыщение даже одной электронной линии приводит к значению $\langle S_z \rangle \neq 0$. В этом случае для сильных полей получим

$$\left| \langle S_z \rangle - S_0 \right| \approx \left| \frac{S_0}{3} \right|,$$

что соответствует меньшей ядерной динамической поляризации, чем в отсутствие сверхтонкой структуры.



Фиг. 52. Энергетические уровни дисульфоната пероксиламина в слабом магнитном поле. Расщепление в нулевом поле $\Omega/2\pi$ равно 56 *МГц*. По оси абсцисс отложены значения величины $x = [\gamma_e - \gamma(\mathrm{N}^{14})]H_0/\Omega$.

В очень же слабых полях, порядка земного, где S_0 соответственно мало, насыщение перехода, например, $a' \to b$ (см. фиг. 52), приводит к значению $|\langle S_z\rangle| \gg S_0$ и, таким образом, к динамической ядерной поляризации, значительно большей, чем в отсутствие сверхтонкой структуры [24]. С физической точки зрения указанное явление можно объяснить следующим образом. В отсутствие сверхтонкой структуры насыщение электронной линии приводит к поляризации ядер порядка $(\sigma/\varrho)S_0$, сравнимой с равновесной электронной поляризацией S_0 в поле, которое «чувствует» каждый спин. При наличии сверхтонкой структуры в очень слабых полях спин протона «чувствует» лишь внешнее (или земное) поле, тогда как электрон «чувствует» добавочное поле, созданное ядерным спином азота, которое в несколько раз больше земного поля.

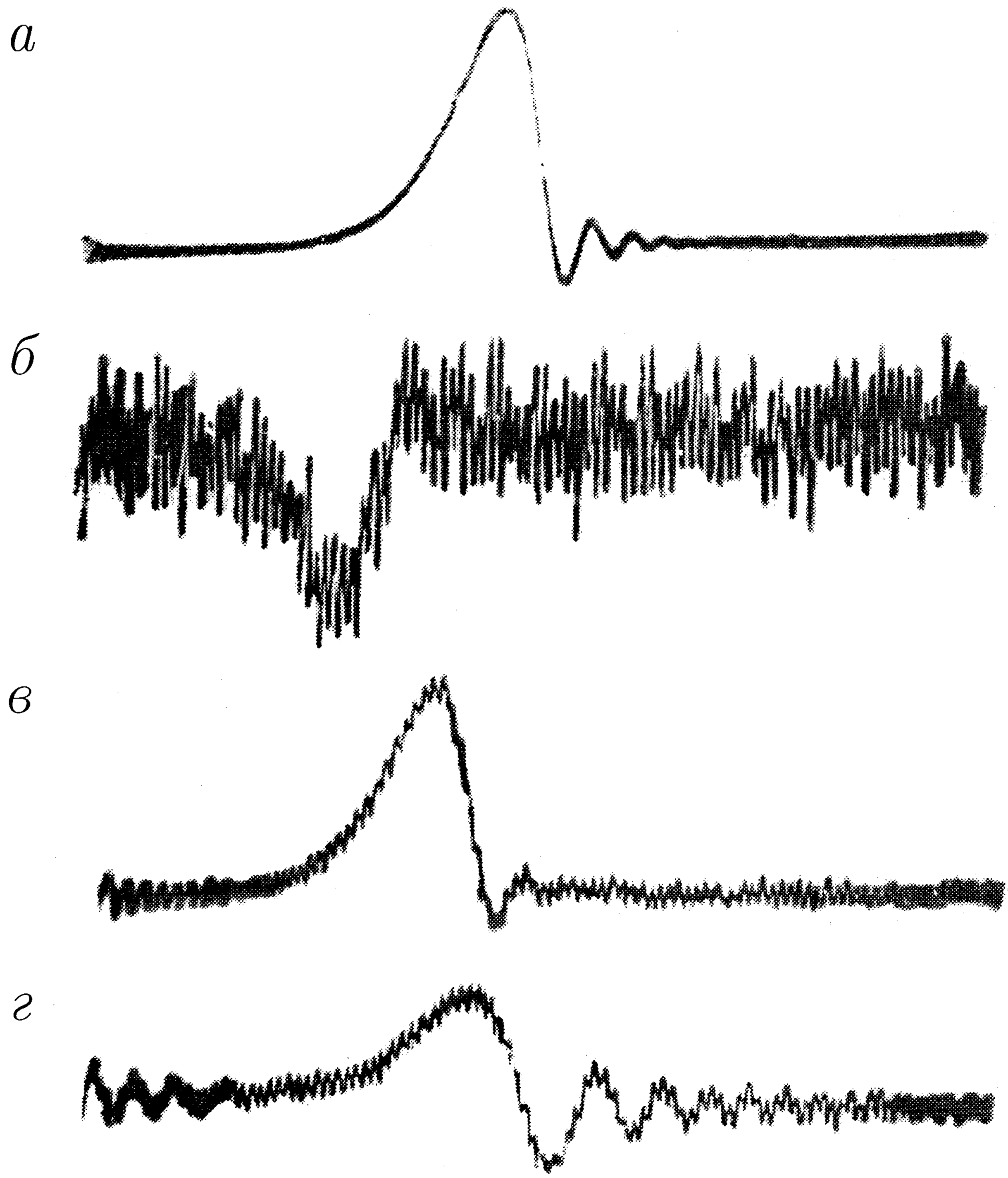
Вычисление установившегося значения $\langle S_z\rangle$, которое получается при насыщении данного электронного перехода, выполняется следующим образом. Пусть $|\alpha\rangle$ — собственные состояния для гамильтониана $\hbar\mathscr{H}$ парамагнитного иона:

$$\hbar\mathscr{H}_0 = -\gamma_S\hbar H_0 S_z + \hbar A\mathbf{S}\cdot\mathbf{K} - \gamma_K\hbar H_0 K_z, \qquad \text{(VIII.167)}$$

а p_α — их установившиеся населённости; тогда $\langle S_z\rangle$ определяется соотношением

$$\langle S_z\rangle = -\sum_\alpha p_\alpha\langle\alpha|S_z|\alpha\rangle. \qquad \text{(VIII.168)}$$

Задача состоит в том, чтобы вычислить p_α, когда один из переходов, например $|1\rangle \to$ $\to |2\rangle$, насыщается. Эти величины получают в виде установившихся решений системы



Фиг. 53. Фотографии, иллюстрирующие динамическую поляризацию в водном растворе дисульфоната пероксиламина в поле 72 *эрстед*. *а* — увеличенный протонный сигнал; *б* — нормальный протонный сигнал; усиление в 50 раз больше, чем в случае *а*; видно обращение сигнала; *в* — увеличенный сигнал резонанса ядер F^{19}, добавленных в раствор; *г* — увеличенный сигнал ядер Li^7. Нормальные сигналы Li^7 и F^{19} ниже уровня шумов.

(VIII.26б) для $\alpha \neq 1$, 2, к которой добавляют два уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dp_1}{dt} &= \sum_\beta W_{1\beta}\Big[\big(p_\beta - p_\beta^0\big) - \big(p_1 - p_1^0\big)\Big] - V(p_1 - p_2), \\ \frac{dp_2}{dt} &= \sum_\beta W_{2\beta}\Big[\big(p_\beta - p_\beta^0\big) - \big(p_2 - p_2^0\big)\Big] - V(p_2 - p_1), \end{aligned} \qquad \text{(VIII.169)}$$

где W — вероятности переходов, обусловленных релаксацией, V — вероятности переходов, вызванных внешним насыщающим радиочастотным полем. В пределе $V \to 0$, $p_1 - p_2 \to 0$ система (VIII.169) должна быть заменена двумя уравнениями:

$$\begin{gathered} p_1 = p_2 = p, \\ 0 = \sum_\beta (W_{1\beta} + W_{2\beta})\big(p_\beta - p_\beta^0\big) + \sum_\beta W_{1\beta}\big(p_1^0 - p\big) + \sum_\beta W_{2\beta}\big(p_2^0 - p\big), \end{gathered} \qquad \text{(VIII.169a)}$$

из которых второе представляет собой сумму двух уравнений (VIII.169). Чтобы рассчитать p_α, необходимо знать $W_{\alpha\beta}$, т. е. релаксационный механизм для парамагнитного иона. Или наоборот, измеряя $\langle I_z\rangle$, с помощью (VIII.165) можно найти $\langle S_z\rangle$, а зная эту величину, с помощью (VIII.168) можно получить некоторую информацию о p_α, а следовательно, также о $W_{\alpha\beta}$ и электронном релаксационном механизме. В принципе (а иногда и практически) этим способом можно определить не только электронные резонансные частоты, но также исследовать электронный релаксационный механизм даже без детектирования электронного резонанса.

Такое исследование было проведено для иона дисульфоната пероксиламина [23] с целью сделать выбор между следующими двумя возможными релаксационными механизмами: 1) чисто электронный механизм, не действующий на спин азота; 2) механизм, обусловленный анизотропным сверхтонким взаимодействием (тензор имеет равный нулю шпур). В § 8 было показано, что такое взаимодействие в первом приближении усредняется благодаря случайному броуновскому вращению иона в растворе и не влияет на энергетические уровни иона, но обеспечивает релаксационный механизм. На основе измерения отношений, например $\langle I_z\rangle_{a'b}/\langle I_z\rangle_{b'c}$ ($\langle I_z\rangle_{a'b}$ — установившееся значение $\langle I_z\rangle$, когда насыщают переход $a' \to b$ электронного спектра), для которых теория предсказывает различные значения для разных возможных механизмов релаксации, оказалось возможным сделать вывод, что анизотропное взаимодействие приводит к незначительному вкладу в релаксацию иона [23].

Скалярная связь. Первое наблюдение динамической поляризации в жидкости, в которой электронно-ядерное взаимодействие носило скалярный характер, было сделано в растворах натрия в аммиаке [25]. В этих растворах наблюдается очень узкая электронная резонансная линия, которую легко насытить [26].

В поле 11,7 *эрстед* для достаточно концентрированных растворов было получено увеличение протонной поляризации в

$$\frac{\langle I_z\rangle}{I_0} \approx -\frac{2}{3}\frac{S_0}{I_0} \approx 400$$

раз, что свидетельствует о преобладании скалярного взаимодействия между электронами и протонами. В модели, с помощью которой объяснялось поведение этих растворов [27], предполагается, что неспаренные электроны захвачены в большие «полости», к которым снаружи присоединены протоны. Между этими протонами и электронами внутри полости имеет место скалярное s-электронное взаимодействие. Поэтому время корреляции этого взаимодействия характеризует время, в течение которого данный

протон остаётся соединённым с данной полостью (взаимодействие, модулированное химическим обменом). То обстоятельство, что поляризация $|\langle I_z \rangle|$ больше, чем $|{}^1\!/_2\, S_0|$, является одним из аргументов в пользу такой интерпретации (см. § 8).

Несколько иная картина наблюдается в растворах парамагнитных ионов Mn^{2+}, где случайная модуляция электронно-ядерного взаимодействия $\hbar A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ обусловлена малым временем релаксации T_S электронного спина [12]. В полях порядка нескольких эрстед, для которых был выполнен эксперимент по динамической поляризации [28], электронный спин $S = {}^5\!/_2$ и ядерный спин $K = {}^5\!/_2$ иона Mn^{2+} образуют полный момент, для которого квантовое число F принимает целые значения от 0 до 5 и является хорошим квантовым числом (так же как и квантовое число F_z его составляющей вдоль направления внешнего поля). В эксперименте насыщались переходы $\Delta F = 0$, $\Delta F_z = \pm 1$, частота которых соответствует половине ларморовской частоты для свободного электрона в том же поле ($g_F = 1$). Если предположить, что $1/T_S$ — обратное время релаксации для электронов — мало по сравнению с частотами переходов $|\Delta F| = 1$, наименьшая из которых равна 265 *МГц*, а остальные кратны этой величине, то переворачивания протонного спина I, сопровождаемые «недиагональными» переходами $|\Delta F| = 1$ парамагнитного иона, относительно редки и ими можно пренебречь. Поэтому задача формально тождественна задаче о фиктивном электронном спине S' с гиромагнитным отношением $\gamma'_e = {}^1\!/_2\,\gamma_e$, скалярно взаимодействующим $\hbar A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}'$ с протонным спином $\mathbf{I}$, релаксация которого вызывается частыми переворачиваниями спина S'. При этих условиях максимальное увеличение ядерной поляризации равно

$$\frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = -\frac{1}{2}\frac{\gamma'_e}{\gamma_I} = -\frac{1}{4}\frac{\gamma_e}{\gamma_I} \approx -160. \qquad \text{(VIII.170)}$$

Происхождение добавочного множителя $^1\!/_2$ в (VIII.170) было объяснено в § 8. Экспериментальная точность, по-видимому, не позволяет сделать определённое заключение об абсолютной величине наблюдаемой поляризации протонов. Более того, ширина электронной линии $1/T_S$ больше ларморовской частоты $|\gamma'_e H_0|$ насыщаемого перехода, и радиочастотное поле H_1 сравнимо с постоянным полем H_0. В этом случае простая теория, изложенная в § 8, б, может оказаться несправедливой.

Чтобы выяснить положение вещей, было бы интересно выполнить эксперимент, аналогичный описанному в [18] для HF, на молекулах с сильным скалярным взаимодействием между двумя ядерными спинами I и S. Если бы спин S имел время релаксации, обусловленное, например, квадрупольным моментом, значительно меньшее, чем время химического обмена τ_e, и если бы дипольной релаксацией можно было бы пренебречь, то это точно соответствовало бы теории § 8, б.

Во всяком случае эксперимент на Mn^{2+} по знаку наблюдаемой динамической поляризации протонов ясно указывает, что взаимодействие между электроном и протоном действительно в основном скалярное, подтверждая тем самым выводы работы [12].

Общие замечания о динамической поляризации. Нужно отметить, что условия, при которых происходит динамическая поляризация, являются более общими и определяются меньшим числом гипотез, чем в случае, например, вывода системы уравнений (VIII.87). В частности, эти условия не требуют обязательного приближения высоких температур, когда больцмановская экспонента заменяется первым членом ее разложения.

Предположим сначала, что между ядерным спином $\mathbf{I}$ и электронным спином $\mathbf{S}$ существует скалярное взаимодействие, которое для спина I является единственным релаксационным механизмом (хотя, конечно, оно не является единственным для спина S). Пусть $N_\pm$ и $n_\pm$ — населённости состояний $\pm{}^1\!/_2$ для каждого спина (предполага-

ем для простоты, что они оба равны $^1/_2$). Переворачивание ядерного спина может происходить только при одновременном переворачивании электронного спина в противоположном направлении. Условие стационарного состояния спинов, заключающееся в том, что число переворачиваний ядерных спинов в противоположных направлениях одинаково, можно записать в виде

$$N_+ n_- W_{|+-\rangle\to|-+\rangle} = N_- n_+ W_{|-+\rangle\to|+-\rangle}. \tag{VIII.171}$$

Вероятности переходов $W_{|+-\rangle\to|-+\rangle}$, при которых происходит энергетический обмен с решёткой при тепловом равновесии, как было показано в § 2, связаны соотношением

$$\frac{W_{|+-\rangle\to|-+\rangle}}{W_{|-+\rangle\to|+-\rangle}} = \exp\left\{\frac{E_{+-} - E_{-+}}{kT}\right\} = \exp\left\{\frac{\hbar(\omega_S - \omega_I)}{kT}\right\}, \tag{VIII.172}$$

где $\omega_S = -\gamma_S H_0$ и $\omega_I = -\gamma_I H_0$ — ларморовские частоты спинов S и I во внешнем поле H_0. Если внешнее радиочастотное поле с частотой ω_S вызывает насыщение электронного резонанса, приводя к равенству $N_+ = N_-$, то из (VIII.171) и (VIII.172) следует

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp\left\{\frac{\hbar(\omega_S - \omega_I)}{kT}\right\}. \tag{VIII.173}$$

В случае теплового равновесия спинов I отношение (VIII.173) равно $\exp(-\hbar\omega_I/kT)$. Таким образом, отклонение n_+/n_- от единицы значительно увеличивается и в приближении высоких температур ядерная поляризация увеличивается в

$$-\frac{\omega_S - \omega_I}{\omega_I} \approx -\frac{\omega_S}{\omega_I} = -\frac{\gamma_S}{\gamma_I}$$

раз. Поскольку γ_S отрицательно, то для ядер с положительными магнитными моментами это соответствует положительной динамической поляризации.

Если взаимодействие $(\mathbf{S}, \mathbf{I})$ не чисто скалярное, то отличны от нуля также и вероятности переходов $W_{|\pm+\rangle\to|\pm-\rangle}$ или $W_{|++\rangle\to|--\rangle}$, при которых электронный спин или не переворачивается совсем, или оба спина (ядра и электрона) переворачиваются в одном и том же направлении. В этом случае к каждой части уравнения (VIII.171) необходимо прибавить вклады от указанных процессов.

Максимальное увеличение ядерной намагниченности при динамической поляризации ядер в случае диполь-дипольного взаимодействия при условии сильного сужения равно $+^1/_2\,\gamma_S/\gamma_I$, а не $-\gamma_S/\gamma_I$, как а случае скалярного взаимодействия. Это является результатом конкуренции между вероятностями различных переходов W, происходящих при диполь-дипольном взаимодействии.

Можно несколько иначе подойти к описанию физической природы динамической поляризации [29], которое обладает тем преимуществом, что может быть непосредственно применено к случаю, когда, как и в металлах, электроны подчиняются статистике Ферми, а не статистике Больцмана [16].

Смысл отношения Больцмана $P_a/P_b = \exp\{-(E_a - E_b)/kT\}$ для населённостей двух уровней E_a и E_b системы, связанной с «решёткой» при температуре T, состоит в том, что решётка получает или отдаёт энергию $|E_a - E_b|$, когда система совершает переход $E_a \leftrightarrow E_b$.

Рассмотрим теперь электронный и ядерный спины, между которыми имеет место скалярное взаимодействие. При одновременном переворачивании спинов $|+-\rangle \to$ $\to |-+\rangle$ решётка получает энергию $\hbar(\omega_S - \omega_I)$. Затем электрон, для которого релаксационный механизм обратных переворачиваний является быстрым, получает от

решётки энергию $\hbar\omega_S$. Таким образом, полная энергия, полученная решёткой в процессе ядерного переворачивания $|-\rangle \to |+\rangle$, равна $\hbar\omega_I$, и отношение ядерных населённостей, как и должно быть, равно

$$\frac{P_+}{P_-} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_I}{kT}\right).$$

Предположим теперь, что решётка не может отдавать обратно ту долю энергии, которую она получила при одновременном переворачивании электронного и ядерного спинов. Предположение основано на том, что обратное переворачивание $|-\rangle \to |+\rangle$ электрона вызывается радиочастотным полем, которое подавляет релаксационный механизм электрона (это по существу насыщение электронного резонанса). В рассматриваемом случае переворачивание ядерного спина $|-\rangle \to |+\rangle$ соответствует чистому выигрышу энергии $\hbar(\omega_S - \omega_I)$ для решётки и поэтому установившееся отношение для населённостей ядерных спинов имеет вид

$$\frac{P_+}{P_-} = \exp\left\{\frac{\hbar(\omega_S - \omega_I)}{kT}\right\}.$$

Это рассуждение может быть непосредственно обобщено на случай диполь-дипольного взаимодействия.

§ 12. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КВАДРУПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКОСТЯХ

Для спинов $I > 1/2$ взаимодействие ядерного квадрупольного момента с флуктуирующими электрическими полями, которые существуют в жидкости, почти всегда является основным механизмом релаксации. Поэтому уже при первых измерениях оказалось возможным связать каждую из двух резонансных линий с соответствующим изотопом Br^{79} и Br^{81}, несмотря на их одинаковую распространённость [30]. Обе линии имели разные ширины и поэтому можно было приписать более широкую линию изотопу с большим квадрупольным моментом, известным из измерений вращательных спектров Br^{79} радиоспектроскопическими методами.

Даже для дейтрона, несмотря на малую величину его квадрупольного момента ($2{,}8 \cdot 10^{-27}$ *см*^{2}), время релаксации оказывается значительно меньше величины, которую можно было бы ожидать, исходя из представления о существовании только магнитного диполь-дипольного взаимодействия с соседними спинами. В чистой тяжелой воде D_2O время магнитной релаксации было бы больше времени релаксации протонов в чистой воде ($T_1 \approx 3{,}6$ *сек*) в

$$\left(\frac{\gamma_H}{\gamma_D}\right)^4 \frac{I_H(I_H+1)}{I_D(I_D+1)} = 675$$

раз (если пренебречь малыми изменениями вязкости и плотности). Для дейтронов в 50%-ной смеси D_2O и H_2O экспериментальное значение T_1 оказалось равным 0,5 *сек* [1]. Время магнитной релаксации T_1^{II} дейтрона, обусловленное HD-взаимодействием, оказывается ещё больше чем T_1 для протонов в чистой воде в

$$2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{\gamma_H}{\gamma_D}\right)^2 \approx 135$$

раз.

Наконец, можно отметить, что число ионов железа, которое необходимо растворить в 1 *см*^{3} тяжёлой воды, чтобы уменьшить время релаксации дейтронов в 2 раза (в соответствии с результатами § 11), равно

$$N = 2 \cdot 10^{17} \cdot \left(\frac{\gamma_H}{\gamma_D}\right)^2 \approx 10^{19}.$$

При такой концентрации время релаксации протонов в H_2O уменьшается в ~ 400 раз.

Чтобы вычислить абсолютное значение $1/T_1$ для дейтерия по формуле (VIII.137)

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8}\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)\left(\frac{eQ}{\hbar}\,\frac{\partial^2 V}{\partial^2 z'^2}\right)^2 \tau_c,$$

необходимо знать величину η — параметр асимметрии, и $\partial^2 V/\partial^2 z'^2$ — наибольшее значение градиента поля в системе координат, связанной с молекулой. Используем временно для этих параметров значения, полученные из экспериментов в твёрдом $Li_2SO_4 \cdot D_2O$ на кристаллизационной воде, а именно

$$\frac{1}{\hbar} eQ \,\frac{\partial^2 V}{\partial^2 z'^2} = 246 \text{ кГц}, \qquad \eta = 0{,}1.$$

Если для времени вращательной корреляции τ_c снова воспользоваться значением $\tau_c = 2a^2/9D$, где D — коэффициент трансляционной самодиффузии, a — радиус сферы, которой уподобляется молекула D_2O при применении формулы Стокса, и принять для D значение $1{,}85 \cdot 10^{-5}$ *см*^{2}/*сек*, измеренное для H_2O, а для a — значение $1{,}74 \cdot 10^{-8}$, полученное из пикнометрических измерений для H_2O, то найдём

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{12}\,\frac{a^2}{D}\left(\frac{eQ}{\hbar}\,\frac{\partial^2 V}{\partial^2 z'^2}\right)^2 \approx 4, \qquad T_1 = T_2 \approx 0{,}25 \text{ сек}.$$

Эта величина того же порядка, что и найденная экспериментально.

Для проверки справедливости (VIII.137) можно также воспользоваться серией измерений T_1 и T_2 в жидких веществах, содержащих молекулярный хлор [31]. Значения градиентов электрического поля в этом случае известны из измерений, выполненных для тех же веществ в твёрдом состоянии. Время T_1 было найдено по поведению резонансной линии при насыщении, а время T_2, которое в основном характеризует уширение линии, — из измерения ширины линии. Были исследованы следующие вещества: $TiCl_4$, $VOCl_3$, CrO_2Cl_2, $SiCl_4$. В табл. 6 для каждого вещества приведены значения T_1, T_2, $(eQ/\hbar)(\partial^2 V/\partial^2 z'^2)$ и значение τ_c, вычисленное из уравнения (VIII.137).

Таблица 6. **Значения T_1, T_2, $(eQ/\hbar)(\partial^2 V/\partial z'^2)$ и τ_c для различных жидких веществ, содержащих хлор [31]**

Вещество	T_1, *мсек*	T_2, *мсек*	$\frac{eQ}{\hbar}\frac{\partial^2 V}{\partial z'^2}$, *МГц*	τ_c, 10^{-11} *сек*
$TiCl_4$	0,31	0,35	12	0,51
$VOCl_3$	0,12	0,14	22	0,32
CrO_2Cl_2	0,08	0,092	32	0,26
$SiCl_4$	0,046	0,052	40	0,29

В пределах экспериментальной ошибки $T_1 = T_2$, а значения τ_c, полученные из (VIII.137), лежат в области значений корреляции, которые обычно находят для невязких жидкостей.

В литературе описано несколько других экспериментов, выполненных при контролируемых условиях, в которых были проделаны тщательные измерения времён T_1 и T_2, характеризующих квадрупольную релаксацию. Такие наблюдения затрудняются сложными физико-химическими эффектами, благодаря которым малые концентрации посторонних ионов могут оказывать влияние на время релаксации и ширину линии данного иона в растворе.

Чтобы закончить этот обзор экспериментальных данных по релаксационным явлениям в жидкостях, следует привести ещё пример релаксации, которая, как полагают, обусловлена анизотропным химическим сдвигом [32]. Намагниченность C^{13} в CS_2 характеризуется временем релаксации порядка 1 *мин.* Указанное значение кажется сравнительно малым, если учитывать малую концентрацию ядер с неравным нулю спином (1% C^{13}). Это должно находиться в противоречии с относительно большим временем релаксации C^{13} в CCl_4, несмотря на наличие ядерных магнитных моментов Cl^{35} и Cl^{37}. Полагают, что противоречие обусловлено наличием в молекуле CS_2 и отсутствием в значительно более симметричной молекуле CCl_4 анизотропного химического сдвига, обеспечивающего релаксационный механизм. Непосредственная проверка изменения резонансной частоты и и исследование зависимости $1/T_1 \sim \omega^2$, по-видимому, не были сделаны.

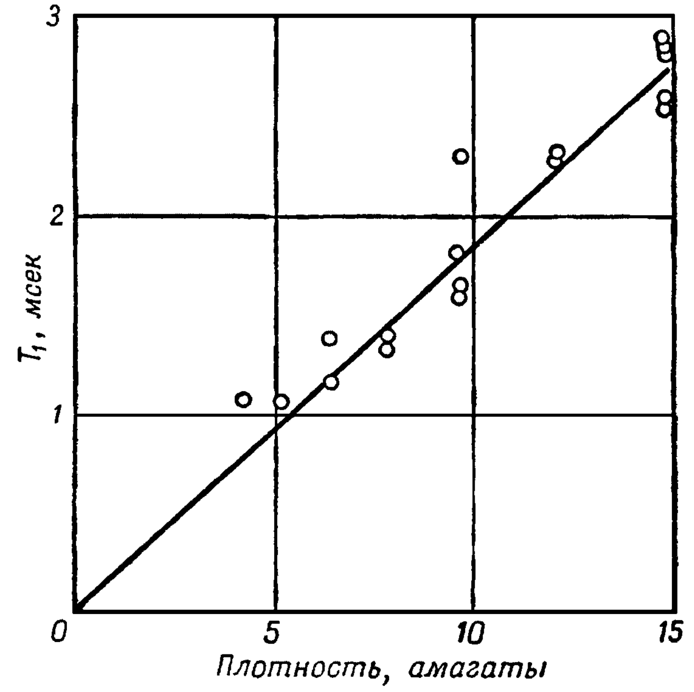
§ 13. ЯДЕРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ГАЗАХ

а. Ядерная релаксация в газообразном водороде

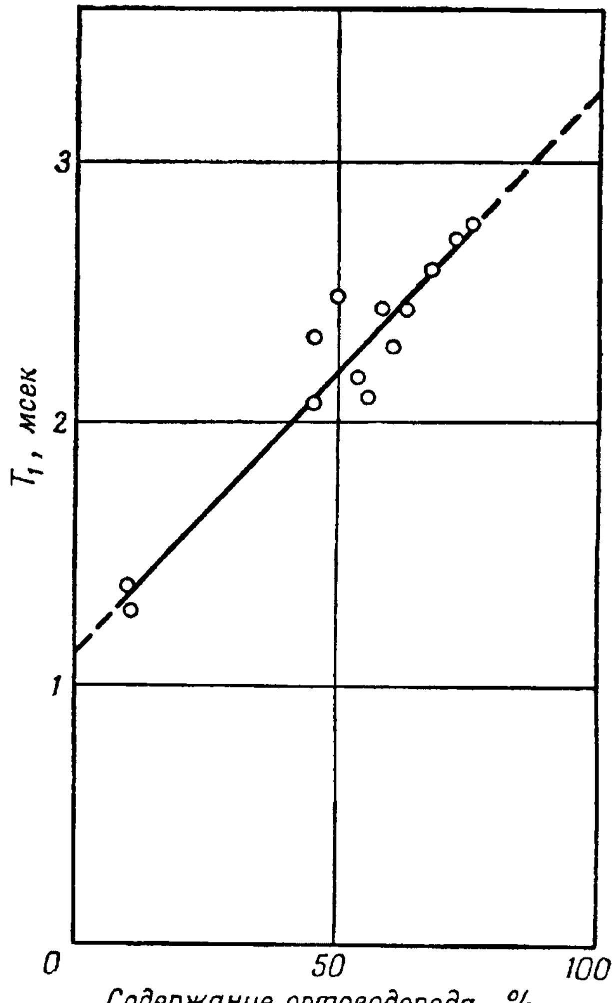
Первые наблюдения протонного резонанса [33] в газообразном водороде под давлением 10 *атм* и при комнатной температуре привели к значению $T_1 \approx 0{,}015$ *сек.* Используя это значение, согласно (VIII.152а), находим $\tau_c = 2{,}45 \cdot 10^{-11}$ *сек.* Расхождение между этой величиной и временем столкновения $\tau = 10^{-11}$ *сек*, определённым из кинетической теории газов, при тех же температуре и давлении позволяет предполагать, что релаксация вектора $\langle \mathbf{J} \rangle$ определяется неполностью «сильными» (в смысле § 9) столкновениями.

Изучение протонной релаксации в газообразном H_2 в зависимости от плотности и концентрации орто- и параводорода было проведено при низкой температуре (20° K) [34] и привело к следующим результатам. На фиг. 54 изображён график зависимости T_1 от плотности для смеси 75% орто- и 25% параводорода. Единицей плотности является «амагат»[1], соответствующий $2{,}7 \cdot 10^{19}$ молекул водорода в 1 *см*^{3} и равный массе одного 1 *см*^{3} при 0° C и 1 *атм.* В пределах экспериментальной ошибки T_1 пропорционально плотности. Это согласуется с (VIII.152), если сделать разумное предположение, что частота столкновений пропорциональна плотности. Однако абсолютное значение τ_c примерно в 6 раз больше, чем время столкновения τ, определённое из кинетической теории. Поэтому естественно предположить [34], что лишь анизотропная часть сил, действующих между сталкивающимися молекулами, обусловливает переориентацию вектора $\langle \mathbf{J} \rangle$; последнее приводит к уменьшению поперечного сечения столкновений, вызывающих переориентацию по сравнению с полным поперечным сечением. Такая мысль впоследствии подтвердилась при изучении зависимости T_1 от концентрации ортомолекул, результаты которого изображены на фиг. 55. Очевидно, что (орто – орто)-столкновения более сильно влияют на переориентацию молекул, чем (орто – пара)-столкновения. Поэтому такие данные могут служить основой для изу-

[1]Единица плотности амагат (amagat) не получила распространения в отечественной литературе.— *Прим. ред.*



Фиг. 54. Зависимость T_1 от плотности обычного газа H_2 (75% орто- и 25% параводорода) при 20,4° K.



Фиг. 55. Зависимость T_1 от концентрации ортоводорода в различных смесях (орто – пара)-газа при температуре 20,4° K и плотности 14,75 *амагат*.

чения анизотропных взаимодействий между молекулами, к которым довольно нечувствительны другие газокинетические параметры.

Наконец, было измерено протонное время релаксации в смеси HD при давлении 0,5 *атм* (плотность 7 *амагат*). Оно оказалось равным 2 *сек*, т. е. значительно большим, чем в H_2. Такая большая величина времени релаксации обусловлена отсутствием вращательного момента количества движения $J = 0$ в низшем состоянии молекулы HD (см. § 9). При 20° K доля HD молекул в состоянии $J = 1$ порядка $1/200$ от общего числа. Если предположить, что релаксация посредством механизма, аналогичного механизму в H_2, происходит лишь в случае, когда молекула находится в указанном состоянии, то тогда рассматриваемый механизм может обеспечить время релаксации, согласующееся с экспериментальным значением.

б. Ядерная релаксация в жидком водороде

Вопрос о ядерной релаксации в жидком водороде не рассматривался в параграфе, посвящённом жидкостям, в связи с тем, что модель броуновского движения, использованная для жидкостей и основанная на формуле Стокса, оказывается совершенно непригодной для жидкого водорода. Релаксационные процессы в жидком водороде до некоторой степени аналогичны таким процессам в газе [35]. На фиг. 56 изображены экспериментальные значения T_1 для жидкого водорода в зависимости от температуры для различных пропорций орто- и парасостояний. Используя пока формулу (VIII.152a) и значение $T_1 = 0{,}18$ *сек*, полученное для жидкого водорода при 20,4° K, найдём $\tau_c \approx 2 \cdot 10^{12}$ *сек* для концентрации ортоводорода, равной 75% (не указано на фиг. 55).

Приведённая величина прекрасно совпадает со значением $1{,}6 \cdot 10^{-12}$ *сек*, полученным из формулы Стокса, если подставить измеренное значение η, равное $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ и $a \approx 2 \cdot 10^{-8}$. Однако на этом согласие кончается, так как модель малой сферы, движущейся в вязкой среде, не может объяснить зависимости T_1 от орто- и параконцентраций. Температурная зависимость, заключающаяся в том, что η/T, а следовательно, также $\tau_{\text{вр}}$ в модели Стокса уменьшаются с увеличением температуры, также неверна. Используя (VIII.152a), мы пренебрегли так называемым трансляционным вкладом в $1/T_1$ от спинов, принадлежащих разным молекулам, который, как легко видеть, очень мал.

Ещё более замечательное доказательство того, что полный орбитальный момент J остаётся хорошим квантовым числом в жидком водороде, служит очень большая величина (35 *сек*) времени релаксации протонов в HD. Такая большая величина времени релаксации для газа была объяснена тем, что почти все молекулы находятся в низшем энергетическом состоянии $J = 0$, где механизм вращательной релаксации не может осуществляться.

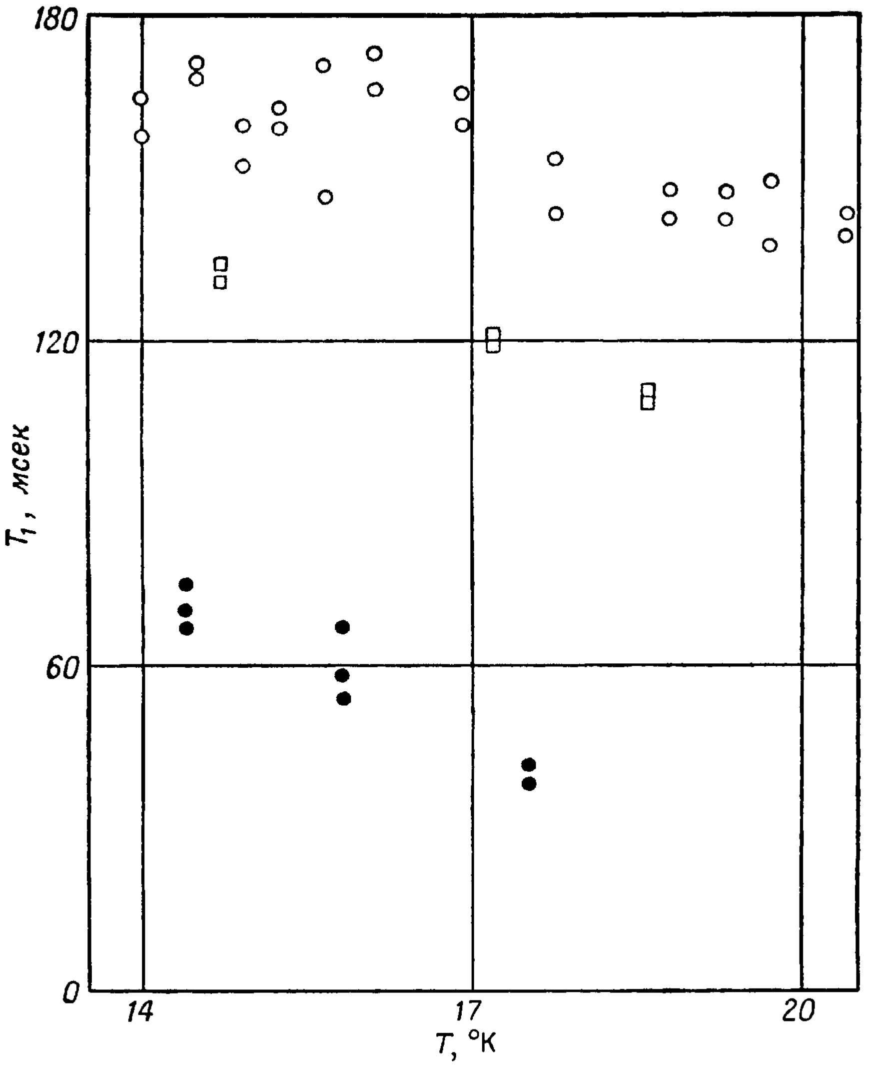
Очевидно, что для объяснения этих результатов необходимы значительно более совершенные модели, чем использованные здесь.

в. Релаксация в одноатомных газах

В настоящее время известны результаты изучения ядерного резонанса в инертных газах He^3, Xe^{129}, Xe^{131} и Kr^{83}.

Согласно формуле (VIII.154), время релаксации, например, для He^3 при комнатной температуре и давлении 1 *атм*, если принять $d = 2 \cdot 10^{-8}$ *см*, $v = 1{,}4 \cdot 10^5$ *см/сек*, $\tau_c \approx$ $\approx 10^{-10}$ *сек*, должно быть $T_1 \approx 10^6$ *сек*.

Добавка к указанному газу парамагнитного газа (например O_2 с магнитным моментом примерно в 1000 раз большим) при том же давлении уменьшает время ре-



Фиг. 56. Зависимость T_1 для протонов от температуры образцов жидкого водорода. Экспериментальные точки соответствуют: ○ — 55% ортоводорода; ● — 5% ортоводорода; □ — 41% ортоводорода.

лаксации приблизительно в 10^6 раз, доводя его до значения порядка 1 *сек*. Поэтому резонанс He^3 впервые наблюдался в смеси He^3 и кислорода при парциальных давлениях каждого газа, равных 10 *атм* [36]. Для обеспечения ядерного релаксационного механизма вовсе не обязательно, чтобы в движении находились и электрон и ядерный спин, ибо для релаксации существенно только их относительное движение. Отсюда ясно, почему время релаксации Xe^{129} удалось уменьшить до значения 10^{-2} *сек*, используя ампулу, заполненную тонко размолотой окисью железа и ксеноном при 12 *атм* [37].

В чистом ксеноне при давлении 50 *атм* наблюдались удивительно малые времена релаксации, порядка 10^{-2} *сек* для Xe^{131}, который имеет спин $I = 3/2$ и квадрупольный момент, и около 400 *сек* для Xe^{129}, который имеет спин $I = 1/2$ [38].

Оценивая порядок величины градиента электрического поля в Xe^{131}, создаваемого в месте расположения ядра в течение времени столкновения благодаря поляризации электронных оболочек, получаем следующие теоретические значения для квад-

рупольного времени релаксации:

$$T_1 = 7{,}7 \cdot 10^{-2}\ \textit{сек} \quad \text{для} \quad p = 58\ \textit{атм},$$
$$T_2 = 2{,}9 \cdot 10^{-2}\ \textit{сек} \quad \text{для} \quad p = 76\ \textit{атм}.$$

Быстрое изменение T_1 с давлением объясняется отклонением поведения ксенона при указанных давлениях от поведения идеального газа.

Вопрос о том, можно ли объяснить время релаксации Xe^{129} косвенным взаимодействием между ядерными спинами во время столкновения, остаётся открытым.

ГЛАВА IX

ТЕПЛОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

В настоящей главе мы продолжим обсуждение механизмов ядерной релаксации в твёрдых телах. Эта задача по существу аналогична той, с которой мы сталкиваемся в случае жидкостей и газов, и заключается в вычислении вероятности переворачивания ядерного спина, обусловленного его взаимодействием с тепловым движением «решётки». Так же, как и в случае жидких образцов, можно считать, что такое переворачивание возникает благодаря взаимодействию рассматриваемого ядерного спина с флуктуирующим магнитным полем или флуктуирующим градиентом электрического поля. Для некоторых типов внутренних движений в твёрдых телах (таких, как трансляционная диффузия атомов или заторможенное вращение молекул) могут быть использованы с очень небольшим изменением те же способы описания, что и для жидкостей. Однако твёрдым телам присущи свои специфические особенности.

Внутренние движения в твёрдых телах часто имеют много меньшую амплитуду и (или) много большие времена корреляции, чем в жидкости. Это заметно сказывается на значениях времён релаксации. Для твёрдых тел иногда можно построить относительно простые квантовомеханические модели «решётки» и полностью выполнить вычисление времён релаксации, используя квантовомеханический подход, который в случае жидкости носит несколько более формальный характер. Этот подход становится необходимым при очень низких температурах, когда возбуждено лишь небольшое число степеней свободы «решётки».

Для ядер со спинами, большими $1/2$, существование квадрупольных взаимодействий с ядерным окружением, которое (благодаря кристаллической структуре или внутрикристаллическим дефектам) имеет симметрию, более низкую чем кубическая, приводит к изменению расстояния между спиновыми энергетическими уровнями и отличию от случая жидкостей.

Наконец, в твёрдых телах существует сильное взаимодействие между ядерными спинами, которое приводит к важным последствиям. При рассмотрении жидкостей мы смогли развить детальный метод вычисления времени релаксации T_1, которое определяет время, необходимое для того, чтобы диагональные матричные элементы матрицы плотности системы спинов (населённости) достигли своих равновесных значений, а также времени T_2, которое является временем затухания недиагональных матричных элементов. В твёрдых телах установление теплового равновесия между системой спинов и решёткой при определённых условиях, рассмотренных в гл. V, может быть разбито на две ступени. На первой ступени система спинов достигает внутреннего теплового равновесия со спиновой температурой T_S в течение времени T_2, для которого может быть дано качественное определение, ибо переход системы спинов к равновесию не является экспоненциальным. На второй ступени спиновая температура T_S приближается к решёточной температуре T с временем релаксации T_1, которое может быть определено более однозначно, чем T_2, так как в этом случае происходит установление равновесия одного параметра — спиновой температуры (или ей эквивалентного параметра, как будет показано ниже).

Общее выражение для T_1 в предположении существования спиновой температуры

найдено ниже в связи с задачей теории ядерной релаксации в металлах. Эта задача будет рассмотрена в первую очередь в качестве лучшей иллюстрации случая, когда важную роль играют квантовомеханические свойства «решётки».

А. ЭЛЕКТРОНЫ ПРОВОДИМОСТИ И СПИН-РЕШЁТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В МЕТАЛЛАХ

В гл. VI мы видели, что в металлах сверхтонкое взаимодействие между электронным и ядерным спинами приводит к изменению энергетических уровней ядерной системы спинов, выражающееся в изменении ядерной ларморовской частоты (сдвиг Найта) и появлению так называемого косвенного взаимодействия между ядерными спинами. Мы рассмотрим теперь динамическую роль этого сверхтонкого взаимодействия в создании мощного механизма спин-решёточной релаксации. При вычислениях будем считать, что сверхтонкое взаимодействие является скалярным контактным взаимодействием

$$\hbar\mathscr{H} = -\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar^2\delta(r_I)(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}), \tag{IX.1}$$

и пренебрегать обычно более слабым диполь-дипольным взаимодействием ядерных спинов со спинами электронов, а также их взаимодействием с орбитальными моментами электронов.

Однако в связи с существованием вкладов от пренебрегаемой части сверхтонких взаимодействий следует сделать следующее замечание. Как указывалось в гл. VI, существование диполь-дипольного сверхтонкого взаимодействия должно проявляться через анизотропию сдвига Найта, а неполное замораживание орбитального момента, ответственное за орбитальное сверхтонкое взаимодействие,— через отличие электронного g-фактора от его значения, соответствующего свободному электрону. Отсутствие упомянутых эффектов у сдвига Найта и g-фактора ещё *не позволяет* сделать вывод о том, что диполь-дипольное и орбитальное сверхтонкие взаимодействия несущественны для ядерной релаксации. Сдвиг Найта имеет тензорную зависимость от ориентации внешнего постоянного поля H_0, и любое ядерное окружение, имеющее по крайней мере кубическую симметрию, обязательно приведёт к изотропному сдвигу Найта, независимо от характера индивидуальных электронных волновых функций.

Что касается вероятностей релаксационных переходов, то они характеризуются квадратом недиагональных матричных элементов диполь-дипольного сверхтонкого взаимодействия и могут заметно отличаться от нуля даже в случае, когда анизотропная часть сдвига Найта равна нулю. Аналогичные аргументы можно привести и для орбитального взаимодействия. В этой связи необходимо вспомнить многочисленные примеры, рассмотренные в гл. VI, где, несмотря на отсутствие эффектов первого порядка, диполь-дипольные и орбитальные сверхтонкие взаимодействия обусловливают такие эффекты, как косвенные спин-спиновые взаимодействия и химические сдвиги, определяемые квадратами их недиагональных матричных элементов. Значение T_1, вычисленное на основе чисто скалярного взаимодействия, величина которого получена из изотропного сдвига Найта, должно быть больше наблюдаемого в действительности значения.

Ядерная релаксация, обусловленная взаимодействием с электронами проводимости, имеет место не только в металлах, но также и в полупроводниках. Однако в последнем случае она конкурирует с другими механизмами релаксации, которые связаны с существованием парамагнитных примесей. Отложим обсуждение релаксационных механизмов в полупроводниках до раздела Б этой главы.

§ 1. ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ

Механизм релаксации, обусловленный скалярным взаимодействием (IX.1), можно представить себе следующим образом. Взаимодействие вызывает одновременные переворачивания электронного и ядерного спинов в противоположных направлениях; энергия $\hbar(\omega_e - \omega_n)$ (где $\omega_e = -\gamma_e H_0$ и $\omega_n = -\gamma_n H_0$ — электронная и ядерная ларморовские частоты), требуемая для такого переворачивания, обеспечивается за счёт изменения кинетической энергии электрона. Из статистики Ферми, которой подчиняются электроны проводимости в металле, вытекают два следствия, которые одинаково важны для ядерного релаксационного механизма. Во-первых, средняя кинетическая энергия электронов много больше, чем тепловая энергия kT, и того же порядка, что и энергия Ферми E_F, во-вторых, вследствие принципа Паули, большинство электронов проводимости не могут получить или отдать даже малую энергию $\hbar(\omega_e - \omega_n)$. Поэтому вклад в ядерные релаксационные процессы даёт только часть kT/E_F электронов, находящихся на границе распределения Ферми. Вероятность переворачивания ядерного спина по порядку величины может быть вычислена следующим образом. Электронное поле, создаваемое электроном проводимости в месте расположения ядра, можно рассматривать как флуктуирующее локальное поле со временем корреляции τ_c. Если мы примем в среднем один электрон проводимости на атомный объём, то время τ_c, грубо определяющее продолжительность, в течение которой электрон проводимости может быть локализован в окрестности данного атома, согласно квантовомеханическим представлениям, по порядку величины равно $\sim \hbar/E_F$, где E_F — энергия Ферми.

Для случайных возмущений $\hbar\mathscr{H}_1(t)$ с очень коротким временем корреляции τ_c вероятность перехода имеет порядок $\overline{|\mathscr{H}_1|^2}\,\tau_c$, поэтому находим

$$\frac{1}{T_1} \sim \overline{|\mathscr{H}_1|^2}\,\frac{\hbar}{E_F}\,\frac{kT}{E_F} \sim \left(\frac{8\pi}{3}\right)^2 \gamma_e^2\gamma_n^2\hbar^3\big|\psi(0)\big|^4\,\frac{kT}{E_F^2}. \tag{IX.2}$$

Эта формула правильна с точностью до числового коэффициента порядка единицы. Здесь $\psi(r)$ — электронная волновая функция, нормированная на единицу в атомном объёме, а коэффициент kT/E_F учитывает уменьшение в силу принципа Паули числа электронов проводимости, которые принимают участие в релаксационных процессах.

Произведём теперь более точное вычисление. Предположим, что ядерный спин I равен $1/2$ и что внешнее поле достаточно велико для того, чтобы энергия ядерного спин-спинового взаимодействия была пренебрежимо мала по сравнению с ядерной зеемановской энергией. Тогда процесс установления равновесия ядерной намагниченности, скорость которого пропорциональна разности $(p_+ - p_-)$ населённостей состояния $I_z = \pm 1/2$, очевидно, может быть описан одной экспонентой и для спиновой системы может быть определено одно-единственное время релаксации. Предположим, что время релаксации электронов достаточно велико для того, чтобы считать их спины находящимися постоянно в тепловом равновесии с решёткой, и что температура достаточно велика, чтобы электронная зеемановская энергия $-\gamma_e\hbar H_0$ была много меньше kT. При этих предположениях электроны с различной ориентацией спинов имеют приблизительно одну и ту же функцию распределения Ферми:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\big\{(E - E_F)/kT\big\}}. \tag{IX.2a}$$

Вероятность того, что электрон совершит переход из состояния с кинетической энергией E в состояние с энергией E', должна быть пропорциональна множителю $f(E)[1 - f(E')]$; последний представляет собой вероятность того, что до перехода начальное

состояние занято, а конечное свободно. Если переходы таковы, что происходят одновременные электронно-ядерные переворачивания спинов, то изменение кинетической энергии очень мало. Тогда законно предположение $E' \approx E$ и $f(E)[1-f(E')]$ может быть записано в виде

$$f(E)\big[1-f(E')\big] = \frac{\exp\left(\dfrac{E-E_F}{kT}\right)}{\left[1+\exp\left(\dfrac{E-E_F}{kT}\right)\right]^2} = -kT\,\frac{df}{dE} \approx kT\delta(E-E_F). \qquad \text{(IX.3)}$$

Последнее приближённое равенство в (IX.3) связано со следующим обстоятельством: для E_F, много большего kT, $f(E)$ практически совпадает с хэвисайдовской единичной ступенькой (со знаком минус), а её производная является, таким образом, δ-функцией.

Вероятность $w_{|+-\rangle\to|-+\rangle}$ одновременного переворачивания электронного и ядерного спинов может быть записана в виде

$$\frac{2\pi}{\hbar}\big|\langle i|\hbar\mathscr{H}|f\rangle\big|^2\delta(E_i-E_f), \qquad \text{(IX.4)}$$

где

$$\begin{aligned}
|i\rangle &= U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|+-\rangle,\\
|f\rangle &= U_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}|-+\rangle,\\
E_i-E_f &= E_{\mathbf{k}}-E_{\mathbf{k}'}+\hbar(w_e-\omega_n) \approx E_{\mathbf{k}}-E_{\mathbf{k}'},\\
\hbar\mathscr{H}_1 &= -\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar^2\delta(r_I)\left[I_zs_z+\frac{1}{2}(I_+s_-+I_-s_+)\right].
\end{aligned} \qquad \text{(IX.5)}$$

Здесь $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ — волновые векторы блоховских волновых функций

$$\varphi_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

описывающих начальные и конечные электронные орбиты и нормированные на единицу в объёме V образца. Символ $|+-\rangle$ отвечает состоянию $s_z=+1/2$, $I_z=-1/2$. Теперь из (IX.4) и (IX.5) получаем

$$w_{|+-\rangle\to|-+\rangle} \approx \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar^2\right)^2\big|\langle\mathbf{k}|\delta(\mathbf{r}_I)|\mathbf{k}'\rangle\big|^2\,\frac{1}{4}\,\delta(E_{\mathbf{k}}-E_{\mathbf{k}'}). \qquad \text{(IX.6)}$$

Чтобы найти полную вероятность $W_{|+-\rangle\to|-+\rangle}$ одновременного переворачивания спинов, следует умножить (IX.6) на величину

$$Z(\mathbf{k})Z(\mathbf{k}')f(E)\big[1-f(E')\big],$$

где $Z(\mathbf{k})$ — плотность состояний в $\mathbf{k}$-пространстве, и проинтегрировать всё выражение по $d^3k\,d^3k'$. Предположим для простоты, что поверхность Ферми имеет сферическую симметрию в $\mathbf{k}$-пространстве, а $\varrho(E)\,dE$ является числом состояний (с данным спином) в интервале dE в окрестности $E=E_F$. Учитывая (IX.3), получаем

$$\begin{aligned}
\left(\frac{1}{T_1}\right)_0 &= 2W_{|+-\rangle\to|-+\rangle} = 2\cdot\frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar^2\right)^2\frac{1}{4}\big|\varphi_F(0)\big|^4kT\big[\varrho(E_F)\big]^2 =\\
&= \frac{64\pi^3}{9}\gamma_e^2\gamma_n^2\hbar^3\big|\varphi_F(0)\big|^4\big[\varrho(E_F)\big]^2kT.
\end{aligned} \qquad \text{(IX.7)}$$

Мы пишем здесь $(1/T_1)_0$, а не $1/T_1$ с целью отметить те ограничивающие предположения, которые были сделаны при выводе формулы (IX.7) (ядерный спин $1/2$ и сильные внешние поля). Если предположение о сферической симметрии поверхности Ферми не оправдано, то $|\varphi_F(0)|^4$ должно быть заменено средним по поверхности Ферми от $|\varphi_{\mathbf{k}}(0)|^2|\varphi_{\mathbf{k}'}(0)|^2$.

Между грубой оценкой (IX.2) и более точным выражением (IX.7) можно обнаружить согласие, если вспомнить, что $\psi_F(\mathbf{r})$ нормирована на атомный объём $\Omega = V/N$, $|\psi_F(0)|^2 = N|\varphi_F(0)|^2$ и что $\varrho(E_F) \approx N/E_F$. Для свободных электронов, когда $\varrho(E_F) = 3N/4E_F$, выражение (IX.7) может быть записано в виде

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_0 = 4\pi^3\gamma_e^2\gamma_n^2\hbar^3\big|\varphi_F(0)\big|^4\,\frac{T}{T_F}\,\frac{1}{kT_F},$$

где величина $T_F = E_F/k$ называется температурой Ферми.

Самая замечательная особенность (IX.7) состоит в пропорциональности $1/T_1$ температуре T. Она находится в противоречии с более быстрым ростом при низких температурах, связанным с движениями решётки, такими, как тепловые колебания, диффузия, молекулярное вращение и т. д.

Прежде чем сравнивать теорию с экспериментом, исключим предположение о том, что ядерные спины равны $1/2$ и внешние поля являются сильными.

§ 2. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР И СПИНОВАЯ ТЕМПЕРАТУРА

Как уже отмечалось выше, статистическое описание системы взаимодействующих спинов с помощью спиновой температуры T_S, которая может отличаться от температуры решётки (т. е. с помощью матрицы плотности $\varrho \sim \exp(-\beta\mathscr{H}_0)$ с $\beta = 1/kT_S$), при определённых условиях является хорошим приближением. Поскольку в этом случае состояние системы спинов описывается единственной постоянной β, разумно предположить, что спин-решёточная релаксация, т. е. выравнивание спиновой и решёточной температур, должна описываться единственной постоянной T_1 в соответствии с соотношением

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{1}{T_1}(\beta - \beta_0), \tag{IX.8}$$

где $\beta_0 = 1/kT$ T — температура решётки. Ясно, что вследствие существования закона Кюри для сильных полей равенство (IX.8) совпадает с обычным определением T_1 посредством

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0).$$

Используя понятие спиновой температуры, можно вычислить спин-решёточные времена релаксации для произвольных ядерных спинов и произвольных внешних полей. Это делается путём вычисления различными способами изменения $d\overline{E}/dt$ средней энергии $\overline{E} = \operatorname{Sp}\{\varrho\mathscr{H}_0\}$ системы ядерных спинов.

В приближении высоких спиновой и решёточной температур, практически применимом в экспериментальных условиях, имеем

$$\overline{E} = \operatorname{Sp}\{\varrho\mathscr{H}_0\} = \frac{\operatorname{Sp}\big\{\mathscr{H}_0 e^{-\beta\mathscr{H}_0}\big\}}{\operatorname{Sp}\big\{e^{-\beta\mathscr{H}_0}\big\}} \approx -\frac{\beta\big\langle\mathscr{H}_0^2\big\rangle}{\langle 1\rangle}, \tag{IX.9}$$

где $\langle\mathscr{H}_0^2\rangle = \operatorname{Sp}\{\mathscr{H}_0^2\}$, $\langle 1\rangle$ — шпур единичного оператора; кроме того, используется свойство $\langle\mathscr{H}_0\rangle = 0$. Таким образом,

$$\frac{d\overline{E}}{dt} = -\frac{d\beta}{dt}\,\frac{\big\langle\mathscr{H}_0^2\big\rangle}{\langle 1\rangle}. \tag{IX.10}$$

Другой путь вычисления $d\overline{E}/dt$ состоит в следующем [1]. Пусть p_m — населённости (p_m^0 — равновесные населённости) собственных состояний $|m\rangle$ ядерной спиновой системы (они неизвестны в слабых полях). В предположении высокой спиновой температуры

$$p_m = \frac{1-\beta E_m}{\langle 1\rangle}.$$

Диагональная часть основного уравнения, определяющая скорость изменения населённостей, может быть записана в виде

$$\frac{dp_m}{dt} = \sum_n W_{mn}\Big[\big(p_n - p_n^0\big) - \big(p_m - p_m^0\big)\Big], \tag{IX.11}$$

где $W_{mn} = W_{nm}$ — вероятности переходов из состояния $|m\rangle$ в состояние $|n\rangle$, обусловленные сверхтонким взаимодействием (IX.1), всех электронных и ядерных спинов. Уравнение (IX.11) может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{dp_m}{dt} = \frac{1}{\langle 1\rangle}(\beta_0 - \beta)\sum_n W_{mn}(E_n - E_m). \tag{IX.11a}$$

Умножая обе стороны (IX.11a) на E_m и суммируя по m, получаем

$$\frac{d\overline{E}}{dt} = \frac{1}{\langle 1\rangle}(\beta_0 - \beta)\sum_{n,\,m} W_{mn}E_m(E_n - E_m),$$

откуда, используя соотношение $W_{mn} = W_{nm}$, находим

$$\frac{d\overline{E}}{dt} = -\frac{1}{2}\,\frac{1}{\langle 1\rangle}(\beta_0 - \beta)\sum_{n,\,m} W_{mn}(E_n - E_m)^2. \tag{IX.12}$$

Сравнение (IX.8), (IX.10) и (IX.12) приводит к выражению

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2}\,\frac{\sum\limits_{n,\,m} W_{mn}(E_n - E_m)^2}{\big\langle \mathscr{H}_0^2\big\rangle}, \tag{IX.13}$$

которое является совершенно общим и его применимость ни в какой степени не ограничена случаем релаксации ядер, обусловленной взаимодействием с электронами проводимости.

Теперь покажем, что хотя каждая индивидуальная вероятность перехода W_{mn} не может быть вычислена в общем виде, так как состояния $|m\rangle$ системы ядерных спинов неизвестны, тем не менее выражение (IX.13) может быть сведено к шпуру и вычислено явно.

Элементарная вероятность w_{mn} перехода электрона проводимости из состояния $|\mathbf{k}\rangle|s\rangle$ в состояние $|\mathbf{k}'\rangle|s'\rangle$, где $|s\rangle$ и $|s'\rangle$ — электронные спиновые состояния, определяется выражением

$$\begin{aligned} w_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{8\pi}{3}\,\gamma_e\gamma_n\hbar^2\right)^2 \sum_{p,\,q}\langle \mathbf{k}|\delta(\mathbf{r}_p)|\mathbf{k}'\rangle\langle \mathbf{k}'|\delta(\mathbf{r}_q)|\mathbf{k}\rangle\times \\ \times\big[\langle m|\mathbf{I}_p|n\rangle\langle s|\mathbf{s}|s'\rangle\big]\big[\langle s'|\mathbf{s}|s\rangle\langle n|\mathbf{I}_q|m\rangle\big]\delta(E_i - E_f). \end{aligned} \tag{IX.14}$$

Здесь $\mathbf{I}_p$ и $\mathbf{I}_q$ — два ядерных спина, расположенных относительно электрона в точках $\mathbf{r}_p$ и $\mathbf{r}_q$. Умножая (IX.14) на $Z(\mathbf{k})Z(\mathbf{k}')f(E_i)[1 - f(E_f)]$, интегрируя по d^3k и d^3k' и

суммируя по всем спиновым состояниям $|s\rangle$ и $|s'\rangle$ при тех же самых упрощающих предположениях, что и в § 1, а именно в случае высокой температуры решётки и сферической поверхности Ферми, получаем для полной вероятности W_{mn} выражение

$$W_{mn} = \sum_{p,\,q} a_{pq} \langle m|\mathbf{I}_p|n\rangle\langle n|\mathbf{I}_q|m\rangle, \tag{IX.15}$$

где

$$a_{pq} = \frac{64}{9}\,\pi^3\hbar^3\gamma_e^2\gamma_n^2\bigl|\varphi(0)\bigr|^4\,\frac{\sin^2(k_F R_{pq})}{(k_F R_{pq})^2}\,kT\bigl[\varrho(E_F)\bigr]^2, \tag{IX.15a}$$

а k_F — волновое число на поверхности Ферми, определяемое равенством

$$\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = E_F.$$

Для вывода (IX.15) было использовано соотношение

$$\sum_{s,\,s'} \langle s|s_\alpha|s'\rangle\langle s'|s_\beta|s\rangle = \mathrm{Sp}\{s_\alpha s_\beta\} = \frac{1}{2}\,\delta_{\alpha\beta},$$

где s_α и s_β — составляющие спина $\mathbf{s}$. Из выражения (IX.13) для $1/T_1$ и (IX.15) для W_{mn} немедленно получаем

$$\frac{1}{T_1} = -\frac{1}{2}\sum_{p,\,q} a_{pq}\frac{\Bigl\langle\bigl[\mathscr{H}_0,\,\mathbf{I}_p\bigr]\bigl[\mathscr{H}_0,\,\mathbf{I}_q\bigr]\Bigr\rangle}{\bigl\langle\mathscr{H}_0^2\bigr\rangle}. \tag{IX.16}$$

Соотношение (IX.16) может быть получено сразу из общего основного уравнения (VIII.66)

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\overline{\Bigl[\mathscr{H}_1(t),\,\bigl[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\,\sigma^*-\sigma_0\bigr]\Bigr]}\,d\tau,$$

которое, если справедливо представление о спиновой температуре, переходит в следующее:

$$\mathscr{H}_0\,\frac{d\beta}{dt} = \frac{1}{2}(\beta_0-\beta)\int\limits_{-\infty}^{\infty}\overline{\Bigl[\mathscr{H}_1^*(t),\,\bigl[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\,\mathscr{H}_0\bigr]\Bigr]}\,d\tau.$$

Умножая обе части на $\mathscr{H}_0$ и вычисляя шпур по отношению к ядерным спиновым переменным, получаем

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{1}{2}\,\frac{\beta_0-\beta}{\bigl\langle\mathscr{H}_0^2\bigr\rangle}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\overline{\Bigl\langle\bigl[\mathscr{H}_1^*(t),\,\mathscr{H}_0\bigr]\bigl[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\,\mathscr{H}_0\bigr]\Bigr\rangle}\,d\tau. \tag{IX.17}$$

Отсюда следует, что для принятой формы скалярного сверхтонкого гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_1$ величина $1/T_1$ должна определяться выражением, аналогичным (IX.16), если время корреляции, соответствующее $\mathscr{H}_1(t)$, очень мало.

Среди коэффициентов a_{pq}, которые, согласно (IX.15a), могут быть записаны как $a_k = a_{p-q}$, ибо они зависят только от расстояния R_{pq}, коэффициент a_0 будет наибольшим и пока длина волны $\lambda_F = 2\pi/k_F$ аномально велика, всеми другими коэффициентами a_k можно в первом приближении пренебречь. В рамках метода описания,

использующего понятие локального поля, создаваемого электронами в местах расположения ядер, пренебрежение коэффициентами a_k с $k \neq 0$ соответствует предположению о том, что локальные электронные поля в местах расположения двух различных ядер некогерентны. Из (IX.15a) видно, что $a_0 = (1/T_1)_0$, тогда из (IX.16) получим

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_0 \frac{\left\langle -\sum_p \left[\mathscr{H}_0, \mathbf{I}_p\right]^2 \right\rangle}{2\left\langle \mathscr{H}_0^2 \right\rangle}. \tag{IX.18}$$

Если написать $\mathscr{H}_0 = Z + \mathscr{H}_{SS}$, где Z — зеемановская энергия, и

$$\mathscr{H}_{SS} = \mathscr{H}_d + \mathscr{H}_{\text{к. с.}}$$

представляет собой сумму диполь-дипольного $\mathscr{H}_d$ и косвенного скалярного спин-спинового $\mathscr{H}_{\text{к. с.}}$ взаимодействий (если последнее существует), то из (IX.18) легко найти

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_0 \frac{\left\langle Z^2 + 2\mathscr{H}_{SS}^2 \right\rangle}{\left\langle Z^2 + \mathscr{H}_{SS}^2 \right\rangle}. \tag{IX.19}$$

Теперь мы приходим к очень интересному выводу, основанному исключительно на предположении о некогерентности локальных полей, которые «чувствуют» различные ядерные спины: в сильных полях, где $\langle Z^2 \rangle \gg \langle \mathscr{H}_{SS}^2 \rangle$, имеем

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_0,$$

тогда как в полях значительно более слабых, чем локальные поля,

$$\frac{1}{T_1} = 2\left(\frac{1}{T_1}\right)_0.$$

Рассмотрим противоположный и менее обычный предельный случай полной корреляции между локальными полями в местах расположения соседних спинов, т. е. случай, когда длина волны Ферми много больше постоянной решётки и все коэффициенты a_{pq} в (IX.16) равны между собой. В этом случае

$$\frac{1}{T_1} \sim -\sum_{p,\,q} \frac{\left\langle \left[\mathscr{H}_0, \mathbf{I}_p\right]\left[\mathscr{H}_0, \mathbf{I}_q\right] \right\rangle}{\left\langle \mathscr{H}_0^2 \right\rangle} \sim \frac{\left\langle Z^2 + 3\mathscr{H}_d^2 \right\rangle}{\left\langle Z^2 + \mathscr{H}_d^2 + \mathscr{H}_{\text{к. с.}}^2 \right\rangle}. \tag{IX.20}$$

Легко видеть, что для диполь-дипольного взаимодействия $\mathscr{H}_d$ между одинаковыми спинами, собственное значение $\langle \mathscr{H}_d^2 \rangle$ равно $(10/3)\langle \widetilde{\mathscr{H}_d^2} \rangle$, где $\widetilde{\mathscr{H}_d}$ — укороченный диполь-дипольный гамильтониан, использованный для вычислений второго момента линии ядерного резонанса в гл. IV. Следовательно, если скалярное спин-спиновое взаимодействие отсутствует и в образце имеются спины только одного сорта, то равенства (IX.19) и (IX.20) могут быть заменены на следующее:

$$TT_1 \sim \frac{H^2 + \dfrac{10}{3}\Delta H^2}{H^2 + \dfrac{10}{3}\beta\Delta H^2}. \tag{IX.20a}$$

Здесь β равно 2 для некоррелированных и 3 для сильно коррелированных электронных полей в местах расположения ядер, а ΔH^2 — второй момент резонансной линии.

Существенная черта приведённых вычислений заключается в пренебрежении корреляциями между индивидуальными электронами проводимости. Это приближение не будет достаточно хорошим при вычислении времени релаксации для сверхпроводящего состояния металла, когда, согласно современным представлениям, имеют место сильные корреляции между электронами.

Невозможно изложить метод вычисления T_1 для сверхпроводящего состояния, не вдаваясь в детали теории сверхпроводимости, что выходит за рамки настоящей книги. Это вычисление, которое можно найти в работе [1], позволяет предсказать резкое возрастание скорости релаксации $1/T_1$ в равном нулю поле при уменьшении температуры ниже критической T_c. Возрастание скорости релаксации наступает после того, как она достигает минимума.

Наконец, между временем релаксации T_1, определяемым (IX.7), и сдвигом Найта, определяемым выражением (VI.77), может быть установлено важное соотношение

$$T_1\left(\frac{\Delta H}{H_0}\right)^2 = \frac{1}{\pi kT}\,\frac{{\chi'_p}^2 N^2}{\gamma_e^2\gamma_n^2\hbar^3\left[\varrho(E_F)\right]^2}, \tag{IX.21}$$

где χ'_p — парамагнитная восприимчивость, приходящаяся на электрон проводимости. Если исходить из модели независимых электронов, то, как хорошо известно (и будет показано в следующем параграфе),

$$\chi'_p = \frac{(\gamma_e\hbar)^2}{2N}\,\varrho(E_F). \tag{IX.21a}$$

Из (IX.21a) следует так называемое соотношение Корринги

$$T_1\left(\frac{\Delta H}{H_0}\right)^2 = \frac{\hbar}{4\pi kT}\left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right)^2. \tag{IX.22}$$

Приближение независимых электронов в противоположность так называемой теории коллективизированных электронов [2] даёт, как известно, неправильные результаты для электронной парамагнитной восприимчивости. Поэтому кажется целесообразным использовать в (IX.21) те значения χ_s и ϱ_s для восприимчивости и плотности состояний, которые следуют из теории коллективизированных электронов. Уравнение (IX.22) должно быть заменено на следующее:

$$T_1\left(\frac{\Delta H}{H_0}\right)^2 = \frac{\hbar}{4\pi kT}\left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right)^2\left(\frac{\chi_s}{\chi_0}\right)^2\left[\frac{\varrho_0(E_F)}{\varrho_s(E_F)}\right]^2, \tag{IX.22a}$$

где ϱ_0 и χ_0 соответствуют приближению независимых электронов.

§ 3. ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР В МЕТАЛЛАХ (ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА)

а. Статистика Ферми и неравномерное распределение электронных спинов

В проведённых выше вычислениях предполагалось, что электронные спины находятся в тепловом равновесии с решёткой и что флуктуирующие поля, создаваемые ими в местах расположения ядер, могут рассматриваться как часть «решётки» (см. гл. VIII, § 8, б). Однако известны случаи, когда электронные спины не находятся

в равновесии с решёткой. Примером служат эксперименты по динамической поляризации ядер, когда спины находятся в движении под действием радиочастотного поля, частота которого равна электронной ларморовской частоте. Такие случаи уже рассматривались в гл. VIII, где на основании полуклассической модели случайных функций было показано, что в жидкости для ядерного спина **I**, связанного с электронным спином **S** посредством билинейного взаимодействия $\mathbf{I} \cdot \mathscr{A}(t) \cdot \mathbf{S}$, скорость изменения

$$\langle i_z \rangle = \frac{\langle I_z \rangle}{I(I+1)}$$

определяется формулой

$$\frac{d\langle i_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1}\Big[\langle i_z \rangle - i_0 + \xi\big(\langle s_z \rangle - s_0\big)\Big], \tag{IX.23}$$

где

$$\langle s_z \rangle = \frac{\langle S_z \rangle}{S(S+1)}.$$

Было показано, что для случая скалярной связи и очень коротких времён релаксации $\xi = -1$.

На первый взгляд кажется, что уравнение (IX.23) применимо для ядерных спинов в металле с этим же значением ξ, ибо реализуются те же условия для их взаимодействия с электронами проводимости. В действительности же такой вывод неверен; это связано с тем, что, согласно принципу Паули, электроны проводимости в металлах подчиняются статистике Ферми. Иногда считают, что это усложнение может быть снято, если вместо рассматриваемых статистик индивидуальных электронов использовать статистический метод Гиббса (см. гл. V). Макроскопическая система, состоящая из всех электронов образца при тепловом равновесии подчиняется статистике Больцмана и описывается статистическим оператором $\varrho \sim \exp(-\hbar\mathscr{F}/kT)$, где $\hbar\mathscr{F}$ — полный гамильтониан электронов, включающий энергию их взаимодействия. Хотя это положение, несомненно, правильно, им следует пользоваться с некоторой осторожностью, что иллюстрируется следующим ошибочным вычислением.

Если в процессе вычисления электронной спиновой восприимчивости мы повторим рассуждения, приведённые в гл. III, и напишем электронный гамильтониан при наличии магнитного поля H_0 в виде $\hbar\mathscr{H} = \hbar\mathscr{F} - H_0 M_z$, то получим

$$\langle M_z \rangle = \frac{\mathrm{Sp}\big\{\exp(-\hbar\mathscr{H}/kT)M_z\big\}}{\mathrm{Sp}\big\{\exp(-\hbar\mathscr{H}/kT)\big\}}. \tag{IX.24}$$

Теперь совершенно законно предположим, что $\mathscr{F}$ не зависит от спинов и поэтому коммутирует с M_z и что $|M_z H_0| \ll kT$, тогда из (IX.24) следует

$$\langle M_z \rangle \approx \frac{\mathrm{Sp}\big\{M_z^2\big\}}{\mathrm{Sp}\{1\}}\frac{H_0}{kT}, \tag{IX.24a}$$

т. е. закон Кюри, который, как это хорошо известно, неприменим для описания парамагнетизма электронов проводимости. Ошибка состоит в том, что суммирование по состояниям, выраженное шпурами (IX.24) или (IX.24a), должно быть ограничено в соответствии с принципом Паули суммированием по собственным состояниям $\mathscr{H}$, которые полностью антисимметричны по отношению к орбитальным и спиновым координатам всех электронов. Между тем обычно при вычислении шпура суммирование

выполняется по всем собственным состояниям, независимо от того антисимметричны они или нет. Если сохраняется метод шпура, то операция $\mathrm{Sp}\{\varrho M_z\}$ должна быть заменена на $\mathrm{Sp}\{P\varrho M_z P\}$, где P — оператор проекции на антисимметричные состояния. Этот оператор явно содержит спиновые переменные, и, таким образом, результат (IX.24а) оказывается неверным. По этой причине, помня общий метод Гиббса и применяя его с осторожностью для общих выводов, будем при практических вычислениях пользоваться одноэлектронным описанием.

В присутствии магнитного поля $H_z = H_0$ функция распределения Ферми $f = [1 + \exp\{(E - E_F)/kT\}]^{-1}$, описывающая электроны, находящиеся в тепловом равновесии, должна быть заменена двумя функциями $f_\pm$ для каждого знака S_z

$$f_\pm = \left[1 + \exp\left(\frac{E \pm {}^1\!/_2\, \hbar\omega_e - E_F}{kT}\right)\right]^{-1}, \tag{IX.25}$$

где E — кинетическая энергия электрона и $\omega_e = -\gamma_e H_0$. Если $|\hbar\omega_e| \ll kT$, $f_\pm \approx f \pm {}^1\!/_2\, \hbar\omega_e (df/dE)$, где f определяется из (IX.2а) и df/dE — из (IX.3), то

$$f_\pm = f \mp {}^1\!/_2\, \hbar\omega_e \delta(E - E_F).$$

Полная намагниченность N электронов образца в согласии с (IX.21а) равна

$$M = \frac{1}{2}\gamma_e \hbar \int \varrho(E)(f_+ - f_-)\, dE = \frac{1}{2}\gamma_e^2 \hbar^2 H_0 \varrho(E_F). \tag{IX.25а}$$

Распределение (IX.25) описывает электронные спины, находящиеся в тепловом равновесии. Времена релаксации электронных спинов, имея порядок 10^{-10} *сек* или больше, оказываются много большими, чем времена релаксации τ, соответствующие кинетической энергии электронов, которые имеют порядок 10^{-13} *сек*. Поэтому разумно предположить, что электроны с определёнными проекциями спина находятся в равновесии друг с другом и описываются двумя распределениями

$$f_\pm(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E \pm {}^1\!/_2\, \hbar\omega_e - E_F^\pm}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{IX.26}$$

с различными значениями $E_F^\pm$ для энергии Ферми. Значения $E_F^\pm$ становятся равными, если спины находятся в равновесии с другими степенями свободы.

Исчезновению электронного парамагнетизма, вызванному насыщением электронного резонанса, соответствует $f_+ = f_-$ или

$$\frac{1}{2}\hbar\omega_e - E_F^+ = -\frac{1}{2}\hbar\omega_e - E_F^-, \qquad E_F^+ - E_F^- = \hbar\omega_e. \tag{IX.26а}$$

Если отличие $E_F^\pm$ от равновесного значения E_F мало по сравнению с kT, то сохранение полного числа электронов приводит к $E_F^+ + E_F^- = 2E_F$, откуда, написав $E_F^\pm = E_F \pm {}^1\!/_2\, \varepsilon$, получим

$$\begin{aligned} f_\pm(E) = f\left[E \pm \frac{1}{2}(\hbar\omega_e - \varepsilon)\right] \approx f(E) \pm \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_e - \frac{1}{2}\varepsilon\right)\frac{df}{dE} \approx \\ \approx f \mp \frac{1}{2}(\omega_e - \varepsilon)\delta(E - E_F). \end{aligned} \tag{IX.27}$$

Ожидаемое значение $\langle S_z\rangle$ для одного электрона получается из (IX.27)

$$\langle S_z\rangle = \frac{1}{2N}\int (f_+ - f_-)\varrho(E)\, dE = \frac{1}{2N}(\varepsilon - \hbar\omega_e)\varrho(E_F), \tag{IX.28}$$

откуда

$$\varepsilon = E_F^+ - E_F^- = \frac{2N}{\varrho(E_F)}\langle S_z\rangle + \hbar\omega_e = \frac{2N}{\varrho(E_F)}\bigl(\langle S_z\rangle - S_0\bigr). \tag{IX.28а}$$

Здесь равновесная электронная поляризация S_0 определяется выражением

$$S_0 = \frac{-\hbar\omega_e\varrho(E_F)}{2N} = \frac{\gamma_e\hbar H_0\varrho(E_F)}{2N}. \tag{IX.28б}$$

Выражение (IX.28а) может быть тогда переписано следующим образом:

$$E_F^+ - E_F^- = \hbar\omega_e\,\frac{S_0 - \langle S_z\rangle}{S_0}. \tag{IX.28в}$$

Определим параметр насыщения s соотношением

$$E_F^+ - E_F^- = s\hbar\omega_e. \tag{IX.28г}$$

Если температура достаточно высока для того, чтобы разложение (IX.27) было справедливо, то в соответствии с (IX.28в)

$$s = \frac{S_0 - \langle S_z\rangle}{S_0}.$$

С другой стороны, какова бы ни была температура, можно по-прежнему определять s посредством соотношения (IX.28г). Тепловое равновесие соответствует $E_F^+ = E_F^-$ или $s = 0$; при равенстве населённостей двух спиновых уровней имеем $s = 1$. В промежуточном случае $0 < s < 1$.

б. Динамическая поляризация

Для демонстрации возможности динамической поляризации в металлах (эффект Оверхаузера) необходимо, как будет показано ниже, сделать предположение о выполнении приближения высоких температур.

Будем считать для простоты, что ядра имеют спин $1/2$. Результаты непосредственно распространяются на ядерные спины с $I > 1/2$, если спин-спиновые взаимодействия между ними позволяют ввести понятие спиновой температуры. Как было отмечено выше, уравнение для скорости изменения населённости ядер со спином, направленным вверх n_+, нормированной так, что $n_+ + n_- = 1$, может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \frac{dn_+}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}\int dE\,\bigl|\langle i|\hbar\mathscr{H}_1|f\rangle\bigr|^2\varrho(E)\varrho\bigl(E - \hbar[\omega_e - \omega_n]\bigr)\times \\ \times\Bigl(n_-f_+\bigl(E - \hbar[\omega_e - \omega_n]\bigr)\bigl[1 - f_-(E)\bigr] - n_+f_-(E)\bigl\{1 - f_+\bigl(E - \hbar[\omega_e - \omega_n]\bigr)\bigr\}\Bigr). \end{aligned} \tag{IX.29}$$

Из определения (IX.26) для f_+ и f_- с учётом того, что фигурные скобки в (IX.29) равны нулю, для установившегося значения n_+/n_- получим

$$\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_{\text{уст}} = \exp\left(\frac{E_F^+ - E_F^- - \hbar\omega_n}{kT}\right). \tag{IX.30}$$

Если электронные спины находятся в тепловом равновесии, то $E_F^+ = E_F^-$ и отношение n_+/n_- определяется (как и должно быть) ядерным множителем Больцмана $\exp(-\hbar\omega_n/kT)$. Если же поляризация электронных спинов исчезает при насыщении

радиочастотным полем на электронной частоте ω_e, то тогда, согласно (IX.26а), имеем $E_F^+ - E_F^- = \hbar\omega_e$ и ядерная поляризация сильно увеличивается

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp\left\{\frac{\hbar(\omega_e - \omega_n)}{kT}\right\}, \tag{IX.31}$$

ибо $|\omega_e| \gg |\omega_n|$.

Для неполного насыщения, характеризуемого параметром s $(0 < s < 1)$, имеем

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp\left\{\frac{\hbar(s\omega_e - \omega_n)}{kT}\right\}. \tag{IX.31а}$$

Изменение поляризации, описываемое этими выражениями, называется эффектом Оверхаузера [3].

Когда ω_e и ω_n имеют противоположные знаки (положительные ядерные моменты), а динамическая поляризация имеет тот же знак, что и при тепловом равновесии, она изменяет знак, если $\omega_n < 0$. Для ядерных спинов $I > 1/2$ отношения (IX.31) или (IX.31а) совпадают с отношениями населённостей двух соседних уровней, а именно n_m/n_{m-1}. Отсюда видно, что полученная указанным способом динамическая поляризация не зависит от того, подчиняются ли электронные спины статистике Ферми или статистике Больцмана, как в парамагнитных растворах. Читатель легко может убедиться, что общие соображения, приведённые в гл. VIII, § 11, б, из которых следует существование динамической поляризации, остаются всё ещё применимыми.

в. Уравнение, связывающее поляризацию электронных и ядерных спинов

Вернёмся к предположению о высокой температуре решётки, отброшенному в § 3, б. Чтобы получить для скоростей изменения поляризации ядерных спинов уравнение, аналогичное (IX.23), произведём разложение (IX.29), ограничиваясь членами первого порядка и предполагая, что $\langle I_z\rangle = 1/2(n_+ - n_-)$, $\langle S_z\rangle - S_0 = \varepsilon\varrho(E_F)/2N$ (см. (IX.28а)), $\hbar\omega_e/kT$ и $\hbar\omega_n/kT = -4I_0$ являются малыми величинами. После небольших алгебраических преобразований из (IX.29) получим

$$\begin{gathered}\frac{\langle I_z\rangle}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}\int dE\,\left|\langle i|\hbar\mathscr{H}_1|f\rangle\right|^2\varrho^2(E)\times \\ \times\left\{-2\langle I_z\rangle f(E)\big[1 - f(E)\big] + \frac{df}{dE}\,\frac{1}{2}(-\varepsilon + \hbar\omega_n)\right\}.\end{gathered} \tag{IX.32}$$

Из (IX.3)

$$f(1-f) = -kT\,\frac{df}{dE}$$

и из (IX.28а)

$$\varepsilon = \frac{2N}{\varrho(E_F)}\big(\langle S_z\rangle - S_0\big).$$

Тогда выражение (IX.32) может быть переписано в виде

$$\begin{gathered}\frac{\langle I_z\rangle}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}\int dE\,\left|\langle i|\hbar\mathscr{H}_1|f\rangle\right|^2\varrho^2(E)f(E)\big[1 - f(E)\big]\times \\ \times\left[-2\big(\langle I_z\rangle - I_0\big) + \frac{N}{kT\varrho(E_F)}\big(\langle S_z\rangle - S_0\big)\right],\end{gathered} \tag{IX.33}$$

или

$$\frac{\langle I_z\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1}\Big[\langle I_z\rangle - I_0 + \xi\big(\langle S_z\rangle - S_0\big)\Big], \tag{IX.34}$$

где

$$\xi = -\frac{N}{2kT\varrho(E_F)},$$

а для свободных электронов

$$\xi = -\frac{2T_F}{3T}.$$

Если воспользоваться значением (IX.28б) для S_0, а для тепловой равновесной ядерной поляризации принять больцмановское значение

$$I_0 = \frac{\gamma\hbar I(I+1)H_0}{3kT}$$

или для $I = 1/2$

$$I_0 = \frac{\gamma\hbar H_0}{4kT}$$

то (IX.34) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{\langle I_z\rangle}{dt} &= -\frac{1}{T_1}\left(\langle I_z\rangle - I_0 - \frac{\gamma_e}{\gamma_n} I_0 \frac{\langle S_z\rangle - S_0}{S_0}\right) = \\ &= -\frac{1}{T_1}\left[\langle I_z\rangle - I_0\left(1 - s\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right)\right].\end{aligned} \tag{IX.34а}$$

В противоположность уравнению (IX.23) уравнение (IX.34а) не зависит от типа статистики, которой подчиняются электронные спины, и равным образом применимо как для парамагнитных ионов или свободных радикалов в жидкости, так и для электронов проводимости в металлах. Легко видеть, что если $I > 1/2$, то (IX.34а) еще применимо. В частности, полное насыщение электронного резонанса, при котором $\langle S_z\rangle = 0$, $s = 1$ приводит к стационарному значению $\langle I_z\rangle$

$$\langle I_z\rangle = I_0\left(1 - \frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right),$$

т. е. к тому же значению, что и в случае скалярного взаимодействия между электронными и ядерными спинами в жидкости. То обстоятельство, что S_0 в уравнении (IX.34) для металлов уменьшается благодаря статистике Ферми в $3T/2T_F$ раз, точно компенсируется, поскольку для металлов $|\xi|$ во столько же раз больше. Естественно, эта компенсация не случайна и её следует ожидать из общих соображений о механизме динамической поляризации.

В гл. VIII было показано, что если ядерные спины наряду с релаксационным механизмом, обусловленным их взаимодействием с электронами, имеют другие релаксационные механизмы с временем релаксации T_1', то к правой части (IX.34) или (IX.34а) должен быть добавлен дополнительный член или член утечки

$$-\frac{1}{T_1'}\big(\langle I_z\rangle - I_0\big),$$

уменьшающий максимальный коэффициент динамической поляризации в

$$f = \frac{(1/T_1)_e}{(1/T_1)_t} \tag{IX.34б}$$

раз. Здесь $(1/T_1)_e$ — обратное время релаксации, обусловленной связью с электронами проводимости, $(1/T_1)_t = (1/T_1)_e + 1/T_1'$ — полное обратное время релаксации. Тогда стационарное значение $\langle I_z \rangle$ может быть записано в виде

$$\langle I_z \rangle = I_0 \left(1 - sf\,\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right). \tag{IX.35}$$

§ 4. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

а. Измерения T_1

Первым следствием изложенной выше теории, которое должно быть проверено экспериментально, является пропорциональность между T_1 и $1/T$ в широком интервале температур. В табл. 7 приведены данные, полученные при температуре жидкого гелия методом быстрого прохождения [4] (см. гл. III). Как видно из таблицы, постоянство произведения T_1T очень хорошо выполняется в указанном там интервале температур, когда все другие механизмы релаксации, такие, как квадрупольные взаимодействия или ядерное спин-спиновое взаимодействие, модулированное трансляционной диффузией, вероятно, несущественны.

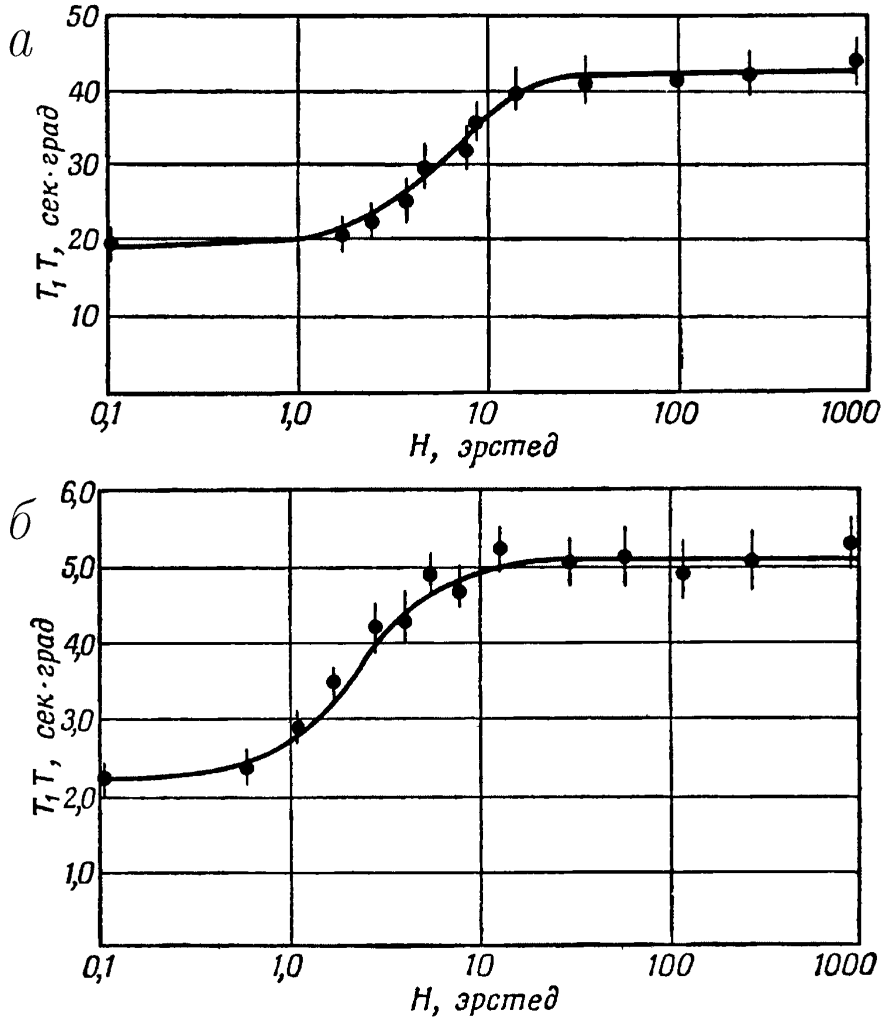
Таблица 7. **Данные, иллюстрирующие пропорциональность между T_1 и $1/T$ для различных металлов**

Металл	H, *эрстед*	T_1T, *сек·град*	T, °K
Li^7	800	43 ± 2	4,2 – 1,3
Na^{23}	1030	$5{,}1 \pm 0{,}3$	4,2 – 1,15
Al^{27}	1020	$1{,}77 \pm 0{,}1$	4,2 – 1,2
Cu^{63}	240	$1{,}27 \pm 0{,}1$	4,2 – 1,35
Cu^{65}	240	$1{,}04 \pm 0{,}1$	2,04 – 1,35

Однако при проверке постоянства T_1T в интервале высоких температур необходима осторожность, так как в этом случае должны быть учтены вклады перечисленных механизмов в $1/T_1$. Метод, позволяющий выделить из $1/T_1$ вклад $(1/T_1)_e$ от электронов проводимости, будет описан ниже. При измерениях T_1 с использованием метода 180°-импульса, следующего за 90°-импульсом (см. гл. III), исправленное произведение $T(T_1)_e$ в интервале температур от 0 до 260° С оказывается равным 4,8 *сек·град* для Na^{23} (измерено при 9 *МГц*) и 44,6 *сек·град* для Li^7 (измерено при 15 *МГц*) [5]. Согласие со значениями, полученными при низких температурах, приведёнными в табл. 7, отличное. Для Li^6 в том же самом интервале температур найдено [5]

$$(T_1)_e T = 290 \text{ сек·град}.$$

Отношение $(T_1T)_{Li^7}/(T_1T)_{Li^6} = 6{,}5$ находится в хорошем согласии с отношением $[\gamma(Li^7)/\gamma(Li^6)]^2 = 7$, ожидаемом в случае, когда ядерная релаксация обусловлена электронами проводимости, так как модуль $|\psi(0)|$ электронной волновой функции должен быть практически одинаковым вблизи ядер Li^6 и Li^7.



Фиг. 57. Зависимость времени ядерной релаксации Li^7 и Na^{23} от магнитного поля при 1,3 и 1,1° К соответственно. *а* — случай Li^7; • — экспериментальные точки; сплошная линия — теоретическая кривая $T_1T = 43\,\dfrac{H^2 + (10/3)(\Delta H)^2}{H^2 + 2{,}2(10/3)(\Delta H)^2}$. Величина $(\Delta H)^2$ принята равной 4,3 *эрстед*^{2}. *б* — случай Na^{23}; • — экспериментальные точки; сплошная линия — теоретическая кривая $T_1T = 5{,}08\,\dfrac{H^2 + (10/3)(\Delta H)^2}{H^2 + 2{,}28(10/3)(\Delta H)^2}$. Величина $(\Delta H)^2$ принята равной 0,63 *эрстед*^{2}.

Второе следствие теории, которое должно быть проверено экспериментально, состоит в зависимости T_1 от внешнего поля, определяемой выражением (IX.20а), где β приблизительно равно 2. Сравнение с экспериментом должно быть проведено при температурах, достаточно низких для того, чтобы другие зависящие от частоты релаксационные механизмы, такие, как диффузия, не играли роли.

Из фиг. 57 видно, что для Li^7 при 1,3° К и Na^{23} при 1,1° К теория находится в прекрасном согласии с экспериментом, если положить в уравнении (IX.20а) β равным 2,2 для Li^7 и 2,28 для Na^{23} [4].

Однако для алюминия наблюдается серьёзное расхождение между теорией и экспериментом: экспериментальные значения могут быть согласованы с теорией только в случае, если второй момент ΔH^2 принять в 3 раза большим, чем предсказываемый теорией или определяемый экспериментально. Для меди экспериментальная зависимость не согласуется с теоретической даже по форме. Для обоих металлов при переходе от

высоких полей к слабым TT_1 постепенно уменьшается примерно в 3 раза.

Согласие с теорией для лития и натрия позволяет считать теорию правильной и думать, что расхождения для меди и алюминия могут быть объяснены влиянием квадрупольных эффектов или примесей.

Принцип измерения времени ядерной релаксации в слабых полях состоит в следующем. Так как ядерные спины находятся в равновесии с решёткой в сильных полях H^*, много больших локального поля H_L, то закон Кюри остаётся справедливым и сигнал ядерного резонанса S_0, наблюдаемый в этом поле, оказывается пропорциональным обратной температуре решётки $1/T$. Затем поле уменьшается до значения $H \ll H^*$ в течение времени τ, которое, как показано в гл. V, должно быть мало по сравнению с T_1, но велико по сравнению со временем спин-спиновой релаксации T_2. Новая спиновая температура T_s определяется выражением

$$\frac{1}{T_s} = \frac{1}{T}\,\frac{\sqrt{H^{*2}+H_L^2}}{\sqrt{H^2+H_L^2}} \gg \frac{1}{T}.$$

Через время t в поле H спиновая температура становится (если пренебречь $1/T$ по сравнению $1/T_s$) равной

$$\frac{1}{T_s'} = \frac{1}{T_s}\,e^{-t/T_1}.$$

Если мы возвратимся к полю H^*, то

$$\frac{1}{T_s''} = \frac{\sqrt{H^2+H_L^2}}{\sqrt{H^{*2}+H_L^2}}\,\frac{1}{T_s'} = \frac{1}{T}\,e^{-t/T_1}.$$

Новый сигнал ядерного резонанса S пропорционален $1/T_s''$ и (определяется выражением $S = S_0 e^{-t/T_1}$) позволяет измерить T_1 в слабых полях H.

Измерение времён ядерной релаксации в слабых полях важно, в частности, для изучения сверхпроводящего состояния, поскольку: 1) сверхпроводимость разрушается в большинстве сверхпроводников магнитным полем, большим чем несколько сотен эрстед, 2) магнитное поле не проникает в сверхпроводник.

Таблица 8. **Значения T/T_c и $(1/T_1)_s/(1/T_1)_n$, полученные для алюминия при различных температурах**

Температура, °K	T/T_c	$(1/T_1)_s/(1/T_1)_n$
1,16	0,99	$1{,}1 \pm 0{,}2$
1,127	0,963	$1{,}6 \pm 0{,}2$
1,06	0,906	$1{,}55 \pm 0{,}2$
0,945	0,81	$2{,}2 \pm 0{,}3$
0,58	0,5	1

При измерениях, выполненных на алюминии [1], металл находился в нормальном состоянии в поле H^*, где наблюдался сигнал ядерного резонанса, но был в сверхпроводящем состоянии в слабых полях, где имела место релаксация. Результаты, показывающие зависимость данных от температуры, приведены в табл. 8, где T_c — критическая температура для сверхпроводящего перехода, а индексы n и s относятся к нормальному и сверхпроводящему состояниям. Поведение $(1/T_1)_e/(1/T_1)_n$ находится в согласии с теорией сверхпроводимости Бардина, Купера и Шриффера.

Для проверки абсолютной величины T_1, определяемой теорией, сравним её экспериментальные значения с полученными из соотношения Корринги (IX.22) или его уточнённого варианта (IX.22a) с использованием экспериментальных значений сдвига Найта $\Delta H/H$. Результаты, приведённые к температуре 300° K, даны в табл. 9 [2]. Экспериментальные значения, полученные при низких температурах, взяты из работы [4] (кроме Rb^{85}, для которого результат заимствован из [5]).

Таблица 9. **Экспериментальные и теоретические значения T_1 (в *мсек*) для различных металлов**

Металл	Эксперимент	Соотношение (IX.22)	Соотношение (IX.22a)
Li^7	150 ± 5	88	232
Na^{23}	$15{,}9 \pm 0{,}3$	10,3	18,1
Rb^{85}	$2{,}75 \pm 0{,}2$	2,1	2,94
Cu^{63}	$4{,}1 \pm 0{,}6$	2,3	4,0
Al^{27}	$6{,}0 \pm 0{,}1$	5,1	6,5

Во всех случаях теория свободных электронов приводит к значениям, меньшим экспериментальных. Однако, как показано в § 1, теоретические значения в любом случае должны быть больше экспериментальных; так как в теории пренебрегается нескалярными взаимодействиями между электронным и ядерным спинами. В этом отношении теоретические значения (IX.22a) более удовлетворительны, так как они систематически больше экспериментальных значений и ближе к ним.

б. Эксперименты цо динамической поляризации

Установлено [6, 7], что динамическая поляризация, возникающая при насыщении электронного спинового резонанса, хорошо описывается теорией. В этих экспериментах ядерный резонанс наблюдался при одновременном насыщении электронного резонанса. Чтобы частота электронного резонанса была в области сотен мегагерц, применялись низкая частота ядерного резонанса (50 *кГц*) и соответственно слабые внешние поля H_0.

Хотя низкая частота ядерного резонанса приводит к плохому отношению сигнал – шум, этот недостаток возмещается возможностью получения значительно большего электронного насыщения в области 100 *МГц*, чем в микроволновом диапазоне, благодаря большим доступным мощностям, а также благодаря большей скин-глубине при низких частотах. В случае Li^7 эксперимент проводился при следующих условиях:

внешнее поле $H_e = 30{,}3$ *эрстед*;

электронная частота 84 *МГц*;

полуширина на половине высоты линии электронного резонанса $\Delta H = 2{,}5$ *эрстед*;

максимальная амплитуда вращающейся составляющей насыщающего радиочастотного поля $H_1 = 3{,}3$*эрстед*;

температура образца (увеличивается при радиочастотном нагревании) $T = 70°$ C.

При этих условиях глубина скин-слоя δ для электронной частоты была порядка 10μ и получение частиц металла с размерами, меньшими чем δ, не вызывало затруднений.

Нормальный сигнал от Li^7 был ниже уровня шумов и сравнивался с протонным сигналом в образце глицерина, использованного в качестве эталона. Из формулы (IX.35) (где пренебрегается единицей по сравнению с $|\gamma_e/\gamma_n|$) находим увеличение сигнала ядерного резонанса

$$A = \frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = fs\left|\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right|.$$

Если предположить, что электронная намагниченность подчиняется уравнениям Блоха с временами релаксации τ_1 и τ_2 (используем обозначения τ_1 и τ_2 для электронного резонанса и T_1, T_2 — для ядерного резонанса), то получим

$$s = \frac{S_0 - \langle S_z \rangle}{S_0} = \frac{\gamma_e^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}{1 + \gamma_e^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}.$$

Поэтому, построив зависимость обратного значения увеличения сигнала $1/A$ от $1/H_1^2$, мы должны получить прямую линию. Пересечение этой линии с осью $1/A$ определяет обратное максимальное увеличение, достигаемое для $H_1^2 \to \infty$, $s = 1$. Оно равно $|f(\gamma_e/\gamma_n)|^{-1}$. Увеличение $A_{1/2} = {}^1\!/_2\, A_{\text{макс}}$ достигается при

$$\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 = \frac{\gamma H_1^2 \tau_1}{\Delta H}.$$

В действительности увеличение $A_{1/2}$ достигается приблизительно при $(H_1)_{1/2} = 2{,}3$ *эрстед* $\approx \Delta H$, отсюда вытекает, что в пределах экспериментальных ошибок для электронного резонанса имеем

$$\tau_1 = \tau_2 \qquad \text{и} \qquad \frac{S_0 - \langle S_z \rangle}{S_0} = \frac{1}{1 + \left[(H_1)_{1/2}/H_1\right]^2} \approx \frac{1}{1 + (\Delta H/H_1)^2}.$$

Наибольшее увеличение действительно наблюдается для радиочастотного поля $H_1 = 3{,}3$ *эрстед* и приблизительно равно 110 при

$$s = \frac{1}{1 + (2{,}3/3{,}3)^2} \approx 0{,}7.$$

Максимальное увеличение, ожидаемое для полного насыщения, равно

$$A_{\text{макс}} = \frac{110}{0{,}7} \approx 157,$$

а коэффициент утечки

$$f = \frac{|\gamma_e/\gamma_n|}{A_{\text{макс}}} = \frac{157}{1690} \approx 0{,}09.$$

Механизмом внешней релаксации, обусловливающим эту утечку, является трансляционная диффузия атомов лития. При температуре 70° С время корреляции для этого процесса имеет порядок 10^{-7} *сек* или менее [5] и произведение

$$\omega_n \tau_c = 2\pi \cdot 5 \cdot 10^4 \cdot 10^{-7}$$

представляет собой очень малое число. Отсюда следует, что вклады $1/T_1'$ и $1/T_1''$ диффузионных процессов в продольную и поперечную ядерную релаксацию равны между

собой (сильное сужение). Поскольку то же самое справедливо и для ядерной релаксации за счёт электронов проводимости, то полное время релаксации $(T_1)_t = (T_2)_t = 6$ *мсек* (из наблюдаемой ширины линии в Li^7). С другой стороны, из табл. 7 видно, что при 70° C $(T_1)_e \approx 130$ *мсек*. Это приводит к значению $f \approx {}^{6}/_{130} \sim 0{,}05$, сравнимому со значением 0,09, найденным из максимального увеличения $A_{\text{макс}}$. Вследствие неточностей, допущенных при вычислении различных параметров, это согласие может считаться удовлетворительным.

В случае натрия положение несколько другое. Релаксация, обусловленная электронами проводимости, преобладает и утечка должна быть маленькой. С другой стороны, при 70° C ширина линии электронного резонанса составляла ~ 12 *эрстед* и максимальное значение H_1 при электронной частоте 124 *МГц* порядка 1 *эрстед*. Максимальное увеличение ожидалось равным $\sim |\gamma_e/\gamma_n|(H_1/\Delta H)^2$, т. е. порядка 20. В действительности же наблюдалось увеличение, равное 10 [7].

в. Динамическая ядерная поляризация в металлах при температуре жидкого гелия

Чтобы получить ядерную поляризацию порядка нескольких процентов, эксперименты по динамической поляризации должны проводиться в полях в несколько тысяч эрстед и при температуре жидкого гелия. Такие эксперименты имеют ряд особенностей, заслуживающих внимания.

Каждый электрон проводимости «чувствует» поле, созданное ядерными спинами. Величина H_n этого поля определяется равенством

$$H_n = \frac{8\pi}{3}\left|\psi^2(0)\right|\gamma_n\hbar\langle I_z\rangle. \tag{IX.36}$$

Оно выражается через сдвиг Найта K, определяемый формулой (VI.77), следующим образом:

$$H_n = \frac{KN}{\chi_p}\gamma_n\hbar\langle I_z\rangle. \tag{IX.37}$$

Здесь χ_p — восприимчивость электронных спинов единицы объёма, а N — число ядер (и электронов проводимости) в единице объёма.

Например, если принять следующую полную ядерную поляризацию $|\langle I_z\rangle| = I$ (которая может быть приблизительно достигнута при полном эффекте Оверхаузера во внешнем поле, скажем 25000 *эрстед*, при 1° K), то для $|H_n|$ мы получим следующие значения:

для Li^7, где $K \approx 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ и $\chi_p \approx 2{,}1 \cdot 10^{-6}$, $|H_n| \approx 80$ *эрстед;*
для Na^{23}, где $K \approx 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ и $\chi_p \approx 10^{-6}$, $|H_n| \approx 310$ *эрстед.*

Поле H_n имеет тот же знак, что γ_n и, таким образом, приводит к положительному сдвигу электронной частоты для положительных ядерных моментов.

Указанный значительный сдвиг может быть использован для обнаружения эффекта Оверхаузера и для измерения величины ядерной поляризации [3, 8]. С другой стороны, если $\langle I_z\rangle$ имеет тепловое равновесное значение

$$\langle I_z\rangle = \frac{\gamma_n\hbar I(I+1)}{3kT}H_0,$$

то относительное изменение электронной частоты равно

$$D = \frac{H_n}{H_0} = \frac{KN}{\chi_p}\frac{\gamma_n^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT} = K\frac{\chi_{\text{ядр}}}{\chi_p}.$$

Оно обычно положительно и имеет следующие значения:

$$\begin{aligned} &\text{для } \mathrm{Li}^7 \quad D \approx \frac{5{,}6}{T} \cdot 10^{-6}, \\ &\text{для } \mathrm{Na}^{23} \quad D \approx \frac{1{,}45}{T} \cdot 10^{-5}. \end{aligned} \tag{IX.37a}$$

В случае неполного эффекта Оверхаузера с параметром насыщения s относительный сдвиг электронной частоты равен

$$D = \left(1 - s\,\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right) K\,\frac{\chi_{\text{ядр}}}{\chi_p}. \tag{IX.38}$$

Следует заметить, что выражение (IX.38) применимо до тех пор, пока увеличение ядерной поляризации достаточно мало и выполняется условие

$$\left|1 - s\,\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right| \frac{\hbar\omega_n}{kT} \ll 1.$$

Использование очень низких температур имеет и другое преимущество: увеличение времени электронной релаксации позволяет легче достигнуть насыщения электронного резонанса. Так, для натрия время электронной релаксации $\tau_1 = \tau_2 = \tau$ обратно пропорционально абсолютной температуре и при 4° K имеет значение $6 \cdot 10^{-7}$ *сек*, что соответствует ширине электронного резонанса порядка 0,1 *эрстед* [9]. (Существуют разумные подтверждения того, что слабая зависимость τ от температуры, наблюдаемая в литии [9], обусловлена примесями.)

С другой стороны, при низких температурах и сильных внешних полях существуют трудности, обусловленные уменьшением проникновения насыщающего радиочастотного поля в металл, вследствие малой глубины скин-слоя. Классическая формула для глубины скин-слоя $\delta = c/\sqrt{2\pi\sigma\omega}$, где c — скорость света, а σ — проводимость металла, приводит для натрия при 10 *ГГц* и 4° K к значению $\delta = 0{,}1\mu$.

Наряду с трудностью получения таких малых частиц следует также рассмотреть явление поверхностной релаксации, обусловленное столкновениями электрона с границами зёрен, которые происходят тем чаще, чем меньше размеры зёрен. Такая релаксация служит дополнительной причиной переворачивания электронного спина, которая обусловливает значительное уменьшение τ и расширение электронной линии [9]. Задача ещё более усложняется благодаря диффузии электронов проводимости в скин-слой и из скин-слоя, а также благодаря тому, что классическая формула, определяющая значение δ, неприменима, если средняя длина пробега Λ электронов становится много больше δ.

Детальное обсуждение перечисленных вопросов, которые рассматривались в связи с формой ненасыщенной электронной резонансной линии [10], выходит за рамки настоящей книги. Мы удовольствуемся кратким обзором некоторых результатов, которые могут быть легко получены, если для вычисления электронной намагниченности внутри металлического образца с размерами, большими глубины скин-слоя, использовать. совместно уравнения Максвелла и дополненные диффузионным членом уравнения Блоха; последние описывают движение электронной намагниченности (см. (III.44)). При этом диффузионная постоянная D относится к электронам проводимости.

При этом наиболее существенно, что радиочастотное магнитное поле затухает внутри металла на расстоянии порядка глубины скин-слоя, а прецессирующая поперечная электронная намагниченность и продольная составляющая со степенью на-

сыщения $s = (M_0 - M_z)/M_0$ проникают гораздо глубже. Это проникновение определяется диффузионной длиной $L = \sqrt{D\tau}$, где τ — время электронной спиновой релаксации $D = \Lambda v/3$, v — средняя скорость электронов. Для натрия при 4° К $\Lambda \sim 100\mu$, $v \sim 2 \cdot 10^8$ *см*^{2}/*сек*, отсюда $D \approx 2 \cdot 10^6$ *см*^{2}/*сек* и $L = \sqrt{D\tau} \sim 1$ *сек*.

Другими словами, для частиц, меньших чем, скажем, 10μ, все составляющие намагниченности с точностью до десятой доли процента однородны внутри зерна. Так как радиочастотное поле локализовано в слое с толщиной порядка δ и радиочастотная намагниченность однородна внутри частиц с размерами d ($d \gg \delta$), естественно ожидать (это подтверждается детальными вычислениями), что достижение степени насыщения s, которая может быть получена в изоляторе с помощью радиочастотного поля с амплитудой H_1' (H_1' удовлетворяет условию $(\gamma H_1'\tau)^2/(1 + \gamma H_1'\tau)^2 = s$), требует, чтобы на поверхности металла при указанных выше условиях значение поля H_1'' было в d/δ раз больше.

Наконец, из теории аномального скин-эффекта вытекает, что значение $\delta = c/\sqrt{2\pi\sigma\omega}$ должно быть заменено в предыдущих рассуждениях аномальной глубиной скин-слоя $\Delta \approx \delta\sqrt{\Lambda/\delta}$.

Внутри сильно облучённых нейтронами монокристаллов LiF можно получить очень маленькие и очень чистые частицы металлического лития со средними размерами 1μ и средней шириной линии электронного резонанса 0,1 *эрстед*. При таких условиях может быть получено заметное насыщение электронной линии [8]. Эта линия, смещённая ядерным полем на расстояние, определяемое выражением (IX.36), возвращается в свое первоначальное положение со скоростью ядерной релаксации $1/T_1$ (фиг. 58). Таким путём было определено время ядерной релаксации 9,8 *сек* при 4,2° К в хорошем согласии с результатами табл. 7. По положению линии электронного резонанса, экстраполированной к полному насыщению, может быть найдено значение

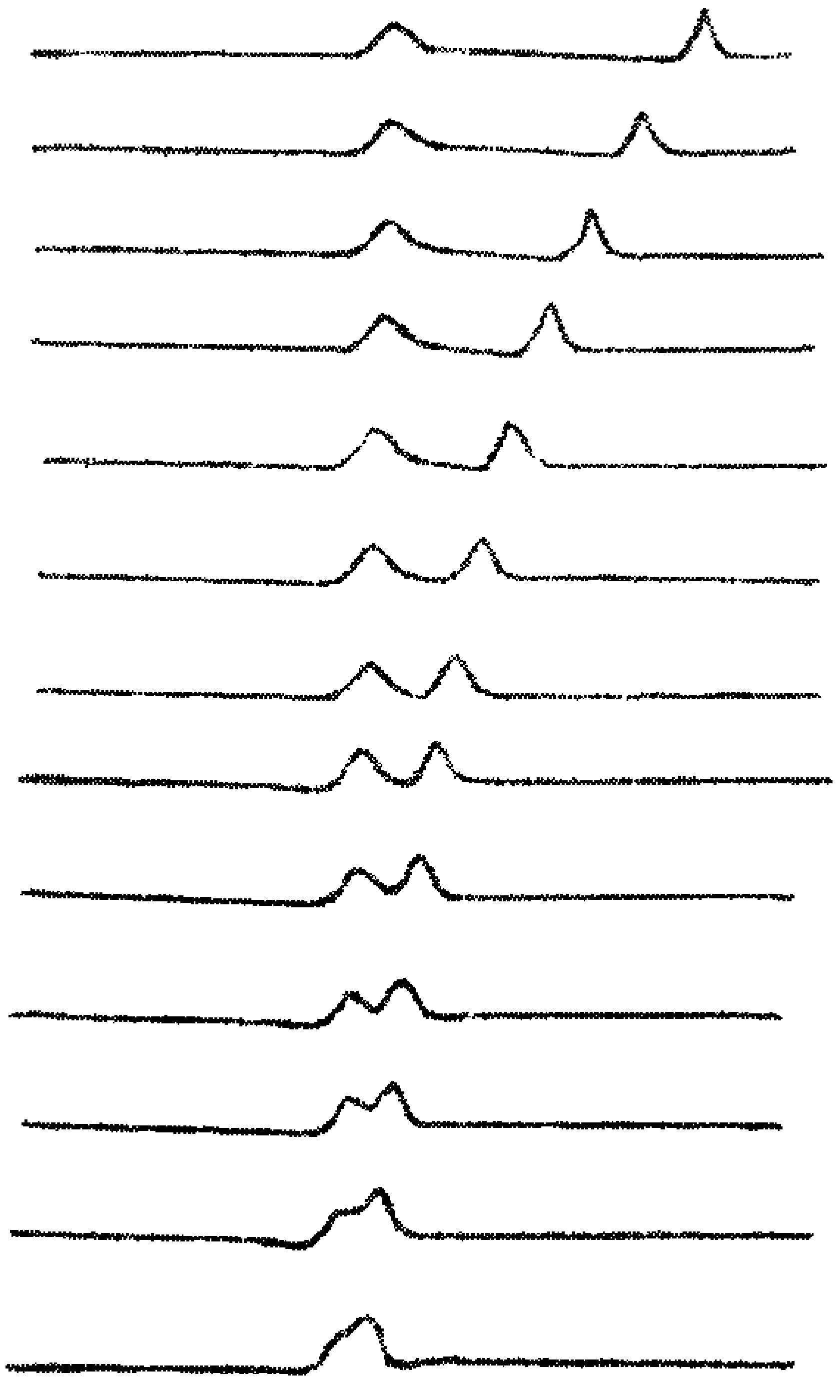
$$\xi = \frac{\left\langle \left|\psi^2(0)\right| \right\rangle_F}{\left|\psi^2(0)\right|_{\text{атом}}} = 0{,}44 \pm 0{,}015,$$

которое находится в хорошем согласии со значениями, приведёнными в гл. VI (стр. 189).

Б. ЯДЕРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ С ФИКСИРОВАННЫМИ ПАРАМАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

Значение взаимодействий между ядерными спинами и неспаренными электронными спинами (даже при малой их концентрации) для механизмов ядерной релаксации в жидкостях и газах частично обсуждалось в гл. VIII. Влияние такого взаимодействия между ядерными спинами и электронами проводимости в металлах было рассмотрено в разделе А.

Существуют веские основания, которые будут рассмотрены ниже, предполагать, что во многих неметаллических твёрдых телах, таких, как ионные кристаллы, ядерная релаксация определяется главным образом присутствием парамагнитных примесей, в количестве иногда достигающем одной части на миллион. Однако соответствующая теория отличается, например, от теории ядерной релаксации, вызванной растворёнными парамагнитными ионами в жидкости. В последнем случае быстрое относительное броуновское движение ядерных и электронных спинов приводит к двум эффектам.



Фиг. 58. Фотографии, иллюстрирующие экспоненциальное затухание сигнала динамической ядерной поляризации в металлическом литии при 4,2° K, приводящее к возвращению сдвинутой линии электронного спинового резонанса в её нормальное положение. Полная длина развёртки 8,7 *эрстед*, продолжительность развёртки 0,02 *сек*, период повторения 2 *сек*. Несмещённая линия слева вызвана частицами металла, размеры которых слишком велики для насыщения линии электронного спинового резонанса, поэтому её сдвиг определяется только ядерным полем.

Во-первых, степени свободы, связанные с тепловым движением, играют роль теплового резервуара для спинов, а непрерывный спектр кинетической энергии обеспечивает сохранение энергии при переворачивании одного или двух взаимодействующих спинов. Во-вторых, подвижность электронов внутри образца позволяет им даже при очень малых концентрациях подходить на то или иное время достаточно близко к ядерным спинам и вызывать их релаксацию.

Оба эффекта отсутствуют в кристаллах, в которых электронные и ядерные спины занимают фиксированные положения в пространстве. В этом случае вместо указанных эффектов предполагается существование механизмов соответственно электронной релаксации и спиновой диффузии [11].

§ 5. ТЕОРИЯ

В гл. VIII, § 8 уже обсуждался вопрос о том, определяет ли билинейное взаимодействие $\mathbf{S}\cdot\hbar\mathscr{A}\cdot\mathbf{I}$ механизм ядерной релаксации в жидкости, если флуктуирующий характер электронного поля $\mathbf{H}_e(t) = -(1/\gamma_I)(\mathbf{S}\cdot\hbar\mathscr{A})$, которое «чувствует» ядерный спин I, состоит в изменении $\mathbf{S}(t)$ электронного спина в силу электронной релаксации, а не определяется изменением тензора $\hbar\mathscr{A}$, который остаётся постоянным во времени. Поскольку в жидкости ориентация, а иногда и величина вектора, соединяющего электронный и ядерный спины, изменяются со временем корреляции τ_c (порядка 10^{-11} *сек* или менее), то тензор $\mathscr{A}$ может оставаться независящим от времени, если он является инвариантом относительно вращений, т. е. скаляром. Единственный процесс, возможный при таком взаимодействии, состоит в одновременном переворачивании электронного и ядерного спинов в противоположных направлениях. Этот процесс требует,чтобы энергия $\hbar(\omega_S - \omega_I)$ могла быть получена из спектра „решётки“, которая описывается флуктуирующим оператором $\mathbf{S}(t)$. Следовательно, обратное время ядерной релаксации, определяемое первым соотношением (VIII.127), содержит в знаменателе величину $1 + (\omega_S - \omega_I)^2\tau_2^2$, где τ_2 — время поперечной электронной релаксации.

Типичным примером, иллюстрирующим вышеизложенное, была релаксация протонов в воде, содержащей растворённые ионы магния Mn^{2+} (ссылка [12] гл. VIII). Для внешних полей, настолько слабых, что $|(\omega_S - \omega_I)\tau_2|$ оказывается малым, скалярное взаимодействие в жидкости может оказаться более важным релаксационным механизмом, чем диполь-дипольное взаимодействие, даже если последнее имеет большую абсолютную величину, ибо диполь-дипольное взаимодействие усредняется броуновским вращением, характеризующимся временем корреляции $\tau_c \ll \tau_2$.

В твёрдых телах, где ориентация вектора, соединяющего электронный и ядерный спины, фиксирована в пространстве, диполь-дипольное взаимодействие имеет большее значение, чем скалярное, не только потому, что оно значительно сильнее, но также и по следующей причине. Среди различных операторов, содержащихся в выражении для диполь-дипольного взаимодействия, существует оператор

$$C = -\frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi} S_z I_+, \qquad \text{(IX.39)}$$

где θ и φ определяют ориентацию вектора, соединяющего спин ядра и спин электрона, по отношению к внешнему нолю. Этот оператор может описывать переворачивание ядерного спина, не сопровождающееся переворачиванием электронного спина. Такой процесс требует энергии $\hbar\omega_I$ значительно меньшей, чем энергия $\hbar(\omega_S \pm \omega_I)$ других процессов, которые могут протекать при билинейном взаимодействии.

Выражение для времени ядерной релаксации T_1', обусловленной упомянутым процессом, как показывают вычисления, аналогично приведённому в гл. VIII, § 8 [см. формулу (VIII.125)] и имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_1'} &= \frac{9}{2}\,\frac{\gamma_S^2\gamma_I^2\hbar^2\sin^2\theta\cos^2\theta}{r^6}\int\limits_{-\infty}^{\infty} S_z(0)S_z(t)e^{-i\omega_I t}\,dt = \\ &= \frac{3}{2}\,\frac{\gamma_S^2\gamma_I^2\hbar^2}{r^6}\sin^2\theta\cos^2\theta\, S(S+1)\frac{2\tau}{1+\omega_I^2\tau^2},\end{aligned} \qquad \text{(IX.40)}$$

здесь τ — время продольной электронной релаксации.

Если $\omega_S\tau_2 \gg 1$, т. е. если частота электронного резонанса много больше ширины электронной линии (что случается в очень слабых полях или при аномально коротких временах электронной релаксации), то ясно, что процесс, описываемый оператором (IX.39) в твёрдых телах, преобладает над всеми другими процессами, допускаемыми билинейным взаимодействием $\mathbf{S}\cdot\hbar\mathscr{A}\cdot\mathbf{I}$.

Если в выражении (IX.40) пренебречь угловой зависимостью, то можно записать

$$\frac{1}{T_1'} = Cr^{-6}; \qquad C \approx \frac{2}{5}\gamma_S^2\gamma_I^2\hbar^2 S(S+1)\frac{\tau}{1+\omega_I^2\tau^2} \qquad \text{(IX.41)}$$

или для $|\omega_I\tau| = |\gamma_I H_0\tau| \gg 1$

$$\frac{1}{T_1'} = \frac{2}{5}\,\frac{S(S+1)}{\tau}\left(\frac{H_e}{H_0}^2\right); \qquad \text{(IX.41a)}$$

здесь поле H_e определяется как $H_e = \gamma_S\hbar/r^3$.

Рассмотрим в качестве примера алюминиевые квасцы $KAl(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$, в которых некоторое число атомов алюминия замещено парамагнитным хромом Cr^{3+} (спин $S = 3/2$) [11]. В случае, когда отношение $N(\mathrm{Al})/N(\mathrm{Cr})$ равно 28000, резонанс на протонах наблюдается в поле $H_0 = 7500$ *эрстед* и протонное время релаксации T_1, найденное методом насыщения при 77° K, равно 4 *сек*. Оценка времени электронной релаксации τ даёт $5\cdot 10^{-7}$ *сек*. Из (IX.41a) следует, что электронное поле H_e, для которого T_1' равно 4 *сек*, порядка 2 *эрстед*, а соответствующее расстояние между электронным и ядерным спинами $r_0 = 20$ Å.

Значение $H_e \approx 2$ *эрстед* имеет тот же порядок величины, что и локальное поле, созданное в месте расположения ядра другими ядрами, т. е. имеет порядок величины ширины линии ядерного резонанса. Ядра внутри объёма критического радиуса r_0, где $H_e = H_{\text{лок}}$, будут иметь времена релаксации меньшие 4 *сек*, но чем ближе они находятся к парамагнитным примесям, тем больше будет локальное электронное поле и, следовательно, больше сдвиг ядерной частоты (и уширение). Грубо говоря, можно считать, что ядра, находящиеся внутри объёма с критическим радиусом, имеют короткие времена релаксации, но резонанс на них не наблюдается, так как их резонансная частота сдвинута слишком далеко. С другой стороны, если концентрация парамагнитных примесей мала, то среднее расстояние R между примесью и ядром имеет порядок $N^{-1/3}$ (где N — число примесей на единицу объёма) и будет много больше r_0. Следовательно, для большинства ядер время релаксации T_1', определяемое выражением (IX.41a), значительно превышает наблюдаемое значение.

Таким образом, для рассматриваемого образца имеем

$$150\ \text{Å} \gg r_0 \approx 20\ \text{Å}$$

и для 90% ядер время релаксации, определяемое (IX.41a), больше 10^4 *сек*. Это время релаксации сильно отличается от экспериментального значения, равного 4 *сек*, и ясно, что должен существовать некоторый механизм, который бы переносил к удалённым ядерным спинам информацию о решёточной температуре, создаваемой электронными спинами. Этим механизмом служит спиновая диффузия, которая происходит благодаря взаимному переворачиванию соседних спинов и которая, как было показано в гл. V, должна описываться уравнением диффузии типа

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D\Delta p. \tag{IX.42}$$

Величина p характеризует ядерную поляризацию или спиновую температуру в точке (в действительности в малой области, имеющей размеры порядка нескольких постоянных решётки), и коэффициент диффузии D имеет порядок Wa^2, где a — расстояние, а W — вероятность парного переворачивания ближайших соседей. Типичные значения D и W имеют соответственно порядок 10^{-13} *см*^{2}/*сек* и 10^3 *сек*$^-1$.

В присутствии парамагнитных примесей и насыщающего радиочастотного поля H_1, которое вызывает переворачивания спинов со скоростью $A \approx \gamma_I^2 H_1^2/\delta H$ (δH — ядерная ширина линии), может быть написано следующее уравнение переноса для $p(\mathbf{r},\, t)$:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D\Delta p - C\sum_n \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|^6}(p - p_0) - 2Ap, \tag{IX.43}$$

где векторы $\mathbf{r}_n$ определяют положение примесей, предполагаемых распределёнными случайно, а p_0 — значение ядерной поляризации в тепловом равновесии.

Поскольку, согласно (IX.43), намагниченность зависит от времени и пространственных координат, то необходимо прежде всего дать чёткое определение времени релаксации T_1.

При интерпретации экспериментов по насыщению удобно использовать определение $1/T_1 = 2A_{1/2}$, где $A_{1/2}$ — значение вероятности перехода под действием радиочастотного поля в (IX.43), при которой установившееся значение полного ядерного магнитного момента образца уменьшается в 2 раза по сравнению с его равновесным значением [11]. Стационарное решение (IX.43) при $A = A_{1/2}$, удовлетворяет соотношению

$$\int p(\mathbf{r})\, d^3r = \frac{1}{2}\, p_0 \int d^3r.$$

Такое определение T_1 согласуется с обычным определением, которое следует из элементарного уравнения для радиочастотного насыщения

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{T_1}(n - n_0) - 2An.$$

Покажем, что для T_1, определённого таким образом, при совершенно общих условиях возможно получить очень простое выражение [12, 13]

$$2A_{1/2} = \frac{1}{T_1} = 4\pi NbD, \tag{IX.44}$$

где b — некоторая длина, которая во многих случаях оказывается порядка межъядерного расстояния a.

Чтобы решить поставленную математическую задачу, рассмотрим прежде всего стационарное решение уравнения (IX.43) в случае одной парамагнитной примеси и равного нулю радиочастотного поля, т. е. решение уравнения

$$D\Delta p - \frac{C}{r^6}(p - p_0) = 0. \tag{IX.45}$$

Для $r = 0$ должно быть $p = p_0$, и, следовательно, в непосредственном соседстве с примесью ядерные спины находятся в тепловом равновесии. Асимптотическое решение (IX.45), равное нулю на бесконечности, имеет форму

$$p = p_0 \frac{b}{r}. \tag{IX.45a}$$

Из соображений размерности b должно быть равно $(C/D)^{1/4}$ (имеет размерность длины), умноженному на безразмерный коэффициент, определяемый из точного решения (IX.45), которое на больших расстояниях согласуется с (IX.45a) и должно быть равно p_0 для $r = 0$. Из асимптотического разложения этого решения, которое представляет собой комбинацию бесселевых функций, непосредственные, хотя и длинные вычисления приводят к значению

$$b = 0{,}7 \left(\frac{C}{D}\right)^{1/4}. \tag{IX.46}$$

Из выражения (IX.41) для C и значения $D \approx Wa^2$, где a — расстояние между двумя соседними ядрами, получим

$$b\sigma\sqrt{\frac{H_e^0}{H}}(W\tau)^{-1/4}. \tag{IX.47}$$

Здесь $H_e^0 = \gamma_e \hbar/a^3$ — электронное локальное поле на расстоянии порядка постоянной решётки a.

Для нормальных ядерных плотностей a имеет порядок нескольких ангстрем и, следовательно, H_e^0 составляет несколько тысяч эрстед. Тогда отношение $\sqrt{H_e^0/H}$ будет значительно меньше единицы и $(W\tau)^{-1/4}$ для $10^{-3} > \tau > 10^{-6}$ *сек* будет порядка нескольких единиц. Таким образом, во многих случаях длина b имеет порядок среднего ядерного расстояния a и много меньше среднего расстояния между примесями $R \sim N^{-1/3}$.

Рассмотрим теперь уравнение диффузии в присутствии радиочастотного поля

$$D\Delta p - \frac{C}{r^6}(p - p_0) - 2Ap = 0. \tag{IX.48}$$

При тех же граничных условиях, что и для (IX.45), асимптотическая форма решения может быть записана в виде

$$p = p_0 \frac{b}{r} e^{-k_0 r}, \qquad \text{где} \qquad k_0 = \sqrt{\frac{2A}{D}}. \tag{IX.48a}$$

Асимптотическая длина b в (IX.48a) имеет то же значение, что и для (IX.46), ибо произведение $k_0 b$ очень мало даже для значений A, достаточно больших, чтобы вызвать заметное ядерное насыщение. Действительно, если считать справедливым (IX 44), то произведение $k_0 b$, в котором положено $A = A_{1/2}$, оказывается равным

$$\sqrt{4\pi b^3 N} \sim \left(\frac{b}{R}\right)^{3/2} \ll 1.$$

Влияние экспоненты $e^{-k_0 r}$ на асимптотическое решение (IX.48a) или на величину члена $2Ap$ в (IX.48) становится заметным только для $r \sim 1/k_0 \gg b$ и не сказывается на определении b.

Из предыдущего следует, что, исключая малые области, окружающие примеси, которые не дают вклада в сигнал ядерного резонанса, можно заменить точное уравнение

(IX.43) простым уравнением, имеющим те же асимптотические свойства на больших расстояниях от примесей, а именно

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} &= D\Delta p - 2Ap \qquad (|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n| \geqslant b), \\ p &= p_0 \qquad (|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n| \leqslant b). \end{aligned} \tag{IX.49}$$

Будем искать стационарное решение (IX.49) в виде

$$p_s(\mathbf{r}) = p_0 \xi \sum_n g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), \tag{IX.50}$$

где $g(\mathbf{r})$ определяется выражением

$$g(\mathbf{r}) = \frac{b}{r}\, e^{-k_0 r} \quad \text{для} \quad r \geqslant b, \qquad g(\mathbf{r}) = e^{-k_0 b} \quad \text{для} \quad r \leqslant b,$$

а ξ — постоянная, которую следует определить. Выражение (IX.50) удовлетворяет приближённому уравнению (IX.49) для $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n| \geqslant b$. Положим его равным p_0 для $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n| \leqslant b$. Выберем в качестве начала координат один из парамагнитных центров, например с радиус-вектором $\mathbf{r}_1$. Потребуем теперь выполнения равенства

$$p_0 \xi \left(e^{-k_0 b} + \sum_{n \neq 1} \frac{b}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|}\, e^{-k_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|} \right) = p_0 \tag{IX.51}$$

для $r \leqslant b$ или, так как $|\mathbf{r}_n| \gg b$ и $k_0 b \ll 1$,

$$p_0 \xi \left(1 + \sum_{n \neq 1} \frac{b}{r_n}\, e^{-k_0 r_n} \right) = p_0. \tag{IX.52}$$

Равенство (IX.52) может быть сильно упрощено, если заметить, что число примесей, которые дают вклад в сумму (IX.52), очень велико. Оно порядка числа центров внутри сферы радиуса $1/k_0$, т. е. $n \sim {}^{4\pi}\!/_{3}\, N/k_0^3$. Полагая $k_0 = \sqrt{2A/D}$ и

$$2A \approx 2A_{1/2} = 4\pi N b D,$$

получаем

$$n \sim \frac{1}{\sqrt{Nb^3}} \sim \left(\frac{R}{b} \right)^{3/2} \gg 1.$$

Поскольку вклад в (IX.52) обусловлен большим числом центров, то сумму

$$\sum_{n \neq 1} \frac{b}{r_n}\, e^{-k_0 r_n}$$

можно заменить на интеграл

$$Nb \int \frac{e^{-k_0 r}}{r}\, d^3 r = \frac{4\pi N b}{k_0^2} = \frac{4\pi N b D}{2A}$$

и записать (IX.52) в виде

$$p_0 \xi \left(1 + \frac{4\pi N b D}{2A} \right) = p_0, \qquad \xi = \frac{2A}{2A + 4\pi N b D}. \tag{IX.53}$$

Тогда уменьшение полной намагниченности при наличии радиочастотного поля находится из (IX.50) и (IX.53)

$$\frac{\int p_s(r)\,d^3r}{p_0\int d^3r} \approx \frac{N\xi p_0\int g(r)\,d^3r}{p_0} = \frac{4\pi N\xi b}{k_0^2} = \frac{4\pi NbD}{2A+4\pi NbD}, \tag{IX.54}$$

откуда

$$2A_{1/2} = \frac{1}{T_1} = 4\pi NbD.$$

Предположения, сделанные при получении этого результата, оправдываются a posteriori.

В процессе, описываемом уравнением (IX.43), существенную роль играют следующие три величины с размерностью длины:

$$b\sim\left(\frac{C}{D}\right)^{1/4},\quad R\sim N^{-1/3}\quad \text{и}\quad \frac{1}{k_0}=L\sim R\sqrt{\frac{R}{b}}.$$

Первая может быть названа амплитудой рассеяния на одной примеси, вторая представляет собой среднее расстояние между примесями и третья — диффузионную длину в течение времени релаксации. Приближения, сделанные при вычислении, основываются на соотношении $b \ll R \ll 1/k_0$, которое означает соответственно, что вне малого произвольного объёма ядерная намагниченность диффундирует свободно и что в каждой точке пространства вклад в намагниченность обусловлен большим числом примесей.

Вместо определения времени релаксации T_1 методом насыщения ядерного резонанса можно изучать возрастание полной ядерной намагниченности от начального состояния (при $t = 0$), где она равна нулю. Исходя из уравнения (IX.43), где положено $A = 0$, находим решение в форме

$$p(\mathbf{r},\,t) = p_0\big[1+\theta(\mathbf{r})e^{-\mu t}\big]. \tag{IX.55}$$

Здесь $\theta(\mathbf{r})$ — решение уравнения

$$D\Delta\theta - \sum_n \frac{C}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_n|^6}\,\theta + \mu\theta = 0, \tag{IX.56}$$

которое должно удовлетворять условию

$$\int \theta(\mathbf{r})\,d^3r = -1, \tag{IX.57}$$

соответствующему

$$\int p(\mathbf{r},\,0)\,d^3r = 0.$$

Значение $\mu = 1/T_1$ определяется из условия совместности (IX.56) и (IX.57). Вычисление μ очень напоминает вычисление $2A_{1/2}$, проведённое выше. Это не вызывает удивления, ибо если положить в уравнении (IX.43) $\partial p/\partial t = 0$, то оно отличается от (IX.56) только заменой $-2A$ на μ. Подробности могут быть найдены в работе [12], где приведён также важный результат, заключающийся в том, что действительно можно найти решение в форме (IX.55) и что значение $\mu = 1/T_1$ совпадает с $2A_{1/2}$, определённым в (IX.44).

Восстановление полной ядерной намагниченности после полного насыщения должно, согласно (IX.55), описываться одной экспонентой с такой же постоянной времени T_1, что и измеренная при насыщении.

§ 6. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

При первых попытках проверить изложенную выше теорию выращивались кристаллы с известным количеством растворённой магнитной компоненты [11] (калиевые квасцы с известным содержанием алюминия, замещённого парамагнитным хромом). Уравнение (IX.43) было решено численно при упрощающем предположении *однородного* распределения парамагнитных примесей. Были вычислены значения $A_{1/2} = 1/T_1$ для протонов в зависимости от τ. Две важные особенности полученных таким образом численных значений, а именно пропорциональность $1/T_1$ концентрации примесей N и $\tau^{-1/4}$, находятся в согласии с формулами (IX.44) и (IX.46), найденными для T_1 в § 5. Качественное согласие с экспериментальными кривыми $1/T_1 = f(\tau)$ хорошее, теория даёт правильный порядок величины для T_1, хотя экспериментальные изменения лучше описываются формулой $1/T_1 \sim \tau^{-m}$ с $m \approx 1/2$.

В качестве другого примера ядерной релаксации под действием растворённых магнитных примесей можно рассмотреть эксперименты, выполненные на монокристаллах фтористого лития [14]. В очень чистом монокристалле при комнатной температуре и поле 6400 *эрстед* время релаксации Li^7 оказалось равным 5 *мин*, а F^{19} — 2 *мин*. В облучённом рентгеновскими лучами кристалле образовавшиеся парамагнитные дефекты, такие, как F-центры, уменьшают эти времена релаксации до 30 *сек* для Li^7 и до 10 *сек* для F^{19}.

Убедительное доказательство связи между спиновой диффузией и релаксацией было получено при измерении времени релаксации как функции ориентации облучённого кристалла по отношению к внешнему полю.

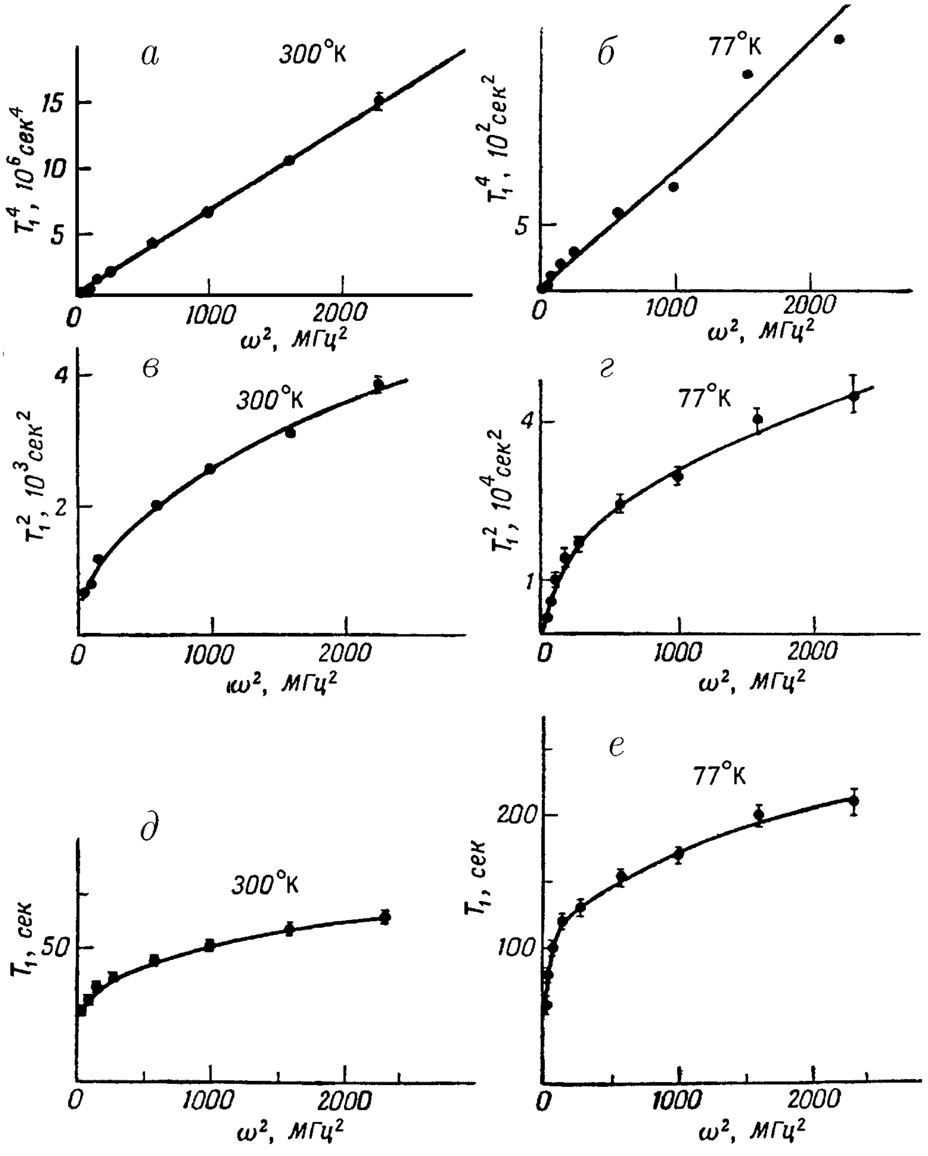
В упрощённой теории, рассмотренной в § 5, мы пренебрегали анизотропией коэффициента $D = Wa^2$ для спиновой диффузии. В действительности же вероятность W взаимного переворачивания двух спинов, например Li^7, является произведением двух величин: во-первых, квадрата матричного элемента диполь-дипольного взаимодействия $Li^7 - Li^7$, ответственного за это переворачивание (B^2), во-вторых, функции формы $g(\nu)$, обратно пропорциональной ширине линии Li^7, которая в таком кристалле, как LiF с двумя магнитными составляющими, обусловлена в основном взаимодействием Li^7 с ближайшими соседями F^{19}. Если угол между направлением поля и плоскостью (100) кристалла изменяется от 0 до 180°, то, как было найдено из эксперимента, T_1 примерно пропорционально ширине линии, а отношение между максимальным и минимальным значениями каждой величины оказалось приблизительно равным двум.

Важным обстоятельством является существование различной угловой зависимости у квадратов матричных элементов B^2, входящих в выражения для взаимодействия между одинаковыми ядрами, и у ширины линии, обусловленной главным образом взаимодействием между неодинаковыми ядрами. Однако в кристалле типа CaF_2 в котором ядро кальция имеет спин, равный нулю, эти две величины имеют одно и то же происхождение и одинаковую угловую зависимость, поэтому угловая зависимость T_1 должна быть значительно слабее. Простой экспоненциальный характер роста сигнала при приближении к равновесию был также хорошо установлен в LiF.

Дальнейшее подтверждение теория получает при изучении времени релаксации F^{19} как функции ядерной частоты в монокристалле LiF (для фиксированной ориентации кристалла). Согласно (IX.44), это изменение должно быть равно

$$T_1 \sim \left(1 + \omega_I^2 \tau^2\right)^{1/4}. \qquad \text{(IX.57a)}$$

Время релаксации T_1 измерялось при 300 и 77° K на частотах между 4 и 42 *МГц* [15].



Фиг. 59. Спин-решёточная релаксация F^{19} в монокристалле LiF, обусловленная парамагнитными примесями. Изображены зависимости четвёртой, второй и первой степени T_1 как функции квадрата частоты при 300° K (*а, в, д*) и при 77° K (*б, г, е*). Линейная зависимость на графиках *а* и *б* находится в согласии с теоретической формулой (IX.57а).

На фиг. 59 T_1^4, T_1^2 и T_1 изображены как функции квадрата ядерной частоты при 300 и 77° K.

То обстоятельство, что кривые на фиг. 59, *а* и *б* являются прямыми линиями с точностью до ошибок эксперимента, находится в отличном согласии с соотношением (IX.57а). Из упомянутых измерений можно определить значения электронного спин-решёточного времени релаксации τ парамагнитных примесей. Для рассматриваемого кристалла, используя (IX.57а), находим

$$\tau \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ сек при } 300° \text{ K}, \qquad \tau \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ сек при } 77° \text{ K}.$$

Этим значениям не следует слишком доверять в случае нескольких сортов парамагнитных примесей в кристалле: F-центров, атомов переходных элементов (железо, кобальт) и т. д.

Для качественного доказательства существования механизма спиновой диффузии интересно сравнить время релаксации, измеренное в отсутствие поля, со значением, экстраполированным с помощью (IX.57а) из измерений в сильном поле. Как уже было показано в § 2, вследствие роли, которую играет спин-спиновое взаимодействие в отсутствие поля, нет причин считать эти значения совпадающими. Интересно также отметить, что при комнатной температуре для F^{19} отношение

$$\frac{T_1\,(\text{экстраполированное})}{T_1\,(\text{нулевое поле})}$$

оказалось равным 5,6 для LiF и 2,3 для CaF_2 [15].

Поскольку для LiF в отсутствие поля диффузия спинов может происходить между неодинаковыми спинами (F и Li), так же как и между одинаковыми спинами (в отличие от случая сильного поля), то появляется дополнительный механизм, приводящий к сокращению времени релаксации, который отсутствует в CaF_2, где Ca^{40} имеет равный нулю спин.

В. МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ИЗОЛЯТОРАХ

§ 7. РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ЭЛЕКТРОНАМИ ПРОВОДИМОСТИ

Две характерные особенности ядерной релаксации, вызванной взаимодействием с электронами проводимости в металлах, которые делают этот механизм существенно отличным, например, от механизма релаксации, обусловленного фиксированными парамагнитными примесями, состоят в том, что электроны подчиняются статистике Ферми и находятся в быстром движении. Основные следствия упомянутых особенностей заключаются соответственно в пропорциональности скорости ядерной релаксации $1/T_1$, абсолютной температуре T и возможности получения ядерной поляризации (эффект Оверхаузера), как было указано в разделе А. Другая менее существенная особенность рассматриваемого механизма релаксации состоит в скалярном характере взаимодействия $A(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$ между электронным и ядерным спинами, существование которого предполагается. Как было показано в гл. VIII, основное изменение, которое происходит в случае, если взаимодействие является в основном диполь-дипольным (для p-электронов), а не скалярным (для s-электронов), состоит в изменении знака динамической ядерной поляризации.

Хорошим примером положения; когда электроны проводимости подчиняются статистике Больцмана, а не статистике Ферми, служат полупроводники, например n-типа (кремний). Больцмановский характер статистики определяется малой плотностью электронов в полосе проводимости, благодаря чему электронный газ не является вырожденным.

Прежде всего вычислим время ядерной релаксации, предполагая наличие сферической симметрии для энергетической полосы проводимости. Будем исходить из формулы (IX.6), где предположение о статистике электронов ещё не было введено. Элементарная вероятность $w_{+,-}$, определяемая выражением (IX.6), должна быть просуммирована по всем начальным состояниям $|\mathbf{k}\rangle$ с больцмановскими множителями $e^{-\beta E}$, где $\beta = 1/kT$, и по всем конечным состояниям $|\mathbf{k}'\rangle$, которые, если пренебречь

малым изменением $\hbar(\omega_e - \omega_n)$ в кинетической энергии электрона, должны иметь ту же энергию, что и начальное состояние $|\mathbf{k}\rangle$. Тогда получим

$$\frac{1}{2T_1} = W_{+-} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar^2\right)^2 \frac{1}{4}\int \left|\varphi_E(0)\right|^4 P(E)\varrho^2(E)\,dE, \tag{IX.58}$$

где $\varrho(E)$ — плотность состояний электронов с данной ориентацией спина, $|\varphi_E(0)|^2$ — электронная плотность в месте расположения ядер для электрона с энергией E (нормированная на единицу объёма и поэтому являющаяся безразмерной величиной) и $P(E) = ae^{-\beta E}$, согласно статистике Больцмана. Постоянная a выбирается так, чтобы

$$\int \varrho(E)P(E)\,dE = a\int \varrho(E)e^{-\beta E}\,dE = \frac{1}{2}N. \tag{IX.59}$$

Здесь N — полное число электронов проводимости в единице объёма. Нормировка (IX.59) на $1/2\,N$, а не на N вызвана тем, что только половина всех электронов, а именно электронов с положительной поляризацией спинов (+), может вызывать переворачивания ядерных спинов. В приближении свободных электронов плотность состояний $\varrho(E)$ определяется выражением

$$\varrho(E) = \frac{4\pi p^2\,dp}{(2\pi\hbar)^3\,dE}, \tag{IX.60}$$

где

$$E = \frac{p^2}{2m},$$

или

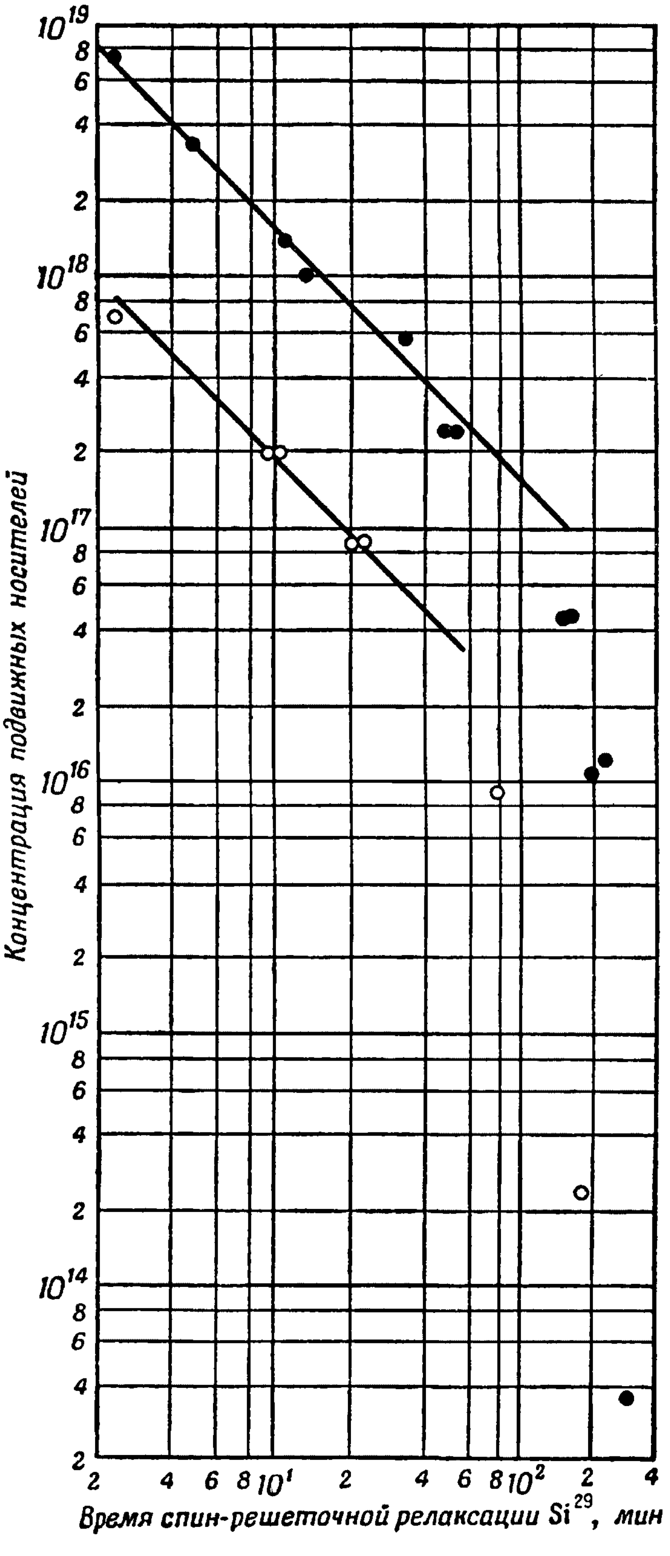
$$\varrho(E) = \frac{1}{2\pi^2}\frac{1}{\hbar^3}\sqrt{2m^3}\sqrt{E}.$$

Если предположить, что $|\varphi_E(0)|^2$ имеет значение η, не зависящее от энергии, и использовать (IX.59) и (IX.58), то получим

$$\begin{aligned}\frac{1}{2T_1} &= \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar^2\right)^2 \frac{1}{4}\,\frac{\eta^2}{2\pi^2}\,\frac{\sqrt{2m^3}}{\hbar^3}\,\frac{1}{2}N\,\frac{\int\limits_0^\infty Ee^{-\beta E}\,dE}{\int\limits_0^\infty \sqrt{E}\,e^{-\beta E}\,dE} = \\ &= \frac{32}{9}\,\pi N\eta^2\gamma_e^2\gamma_n^2\sqrt{\frac{m^3kT}{2\pi}}.\end{aligned} \tag{IX.61}$$

Для кремния естественно заменить m^3 на произведение $m_1m_2m_3$ главных значений тензора анизотропной эффективной массы. Более того, поскольку в полосе проводимости кремния при учёте внутризонных переходов существует шесть эквивалентных минимумов ($l = 6$), то плотность $\varrho(E)$ конечных состояний, а следовательно, и скорости релаксации $1/T_1$ становится в l раз больше. Изменённое с учётом этих замечаний выражение для $1/T_1$ имеет вид

$$\frac{1}{T_1} = \frac{32}{9}\,\gamma_e^2\gamma_n^2 Nl\eta^2\sqrt{2\pi m_1m_2m_3kT}. \tag{IX.62}$$



Фиг. 60. Зависимость времени спн-решёточной релаксации Si^{29} от концентрации подвижных носителей заряда. ○ — n-тип носителей; • — p-тип носителей.

Результаты измерений времён релаксации Si^{29} при комнатной температуре в кремнии n- и p-типов приведены на фиг. 60 [16]. При больших концентрациях носителей заряда скорость релаксации пропорциональна их концентрации, а в чистых образцах она приближается к асимптотическому значению. Для сравнимых концентраций носителей скорость релаксации меньше у образцов p-типа, чем у n-типа. Этого следует

ожидать, имея в виду их p-природу и меньшую величину сверхтонкого взаимодействия с дыркой. Значение η может быть вычислено по формуле (IX.62), если m_1, m_2, m_3 известны из экспериментов по циклотронному резонансу и измерено $1/T_1$. Значение $\eta = 186 \pm 18$ находится в хорошем согласии с теоретическими выводами, сделанными в [16]. Однако следует заметить, что значение, определяемое (IX.62), в 2 раза больше, чем приведённые в [16], и в 4 раза меньше, чем значение, определяемое формулой (IX.7) работы [17].

Пока ещё не были опубликованы экспериментальные результаты по изменению T_1 с температурой. Для кремния, содержащего только примеси фосфора, все доноры уже ионизированы при температуре жидкого азота, и между 77 и 300° K число носителей заряда не должно изменяться. Следовательно, если справедлива предыдущая теория, то T_1 должно быть пропорционально $T^{-1/2}$. Не совсем ясным остаётся значительное уменьшение времени релаксации при выключении поля. Так, для некоторых образцов кремния n-типа с временем ядерной релаксации 5 *мин* в сильных полях в отсутствие поля это время было только 30 *сек* [18].

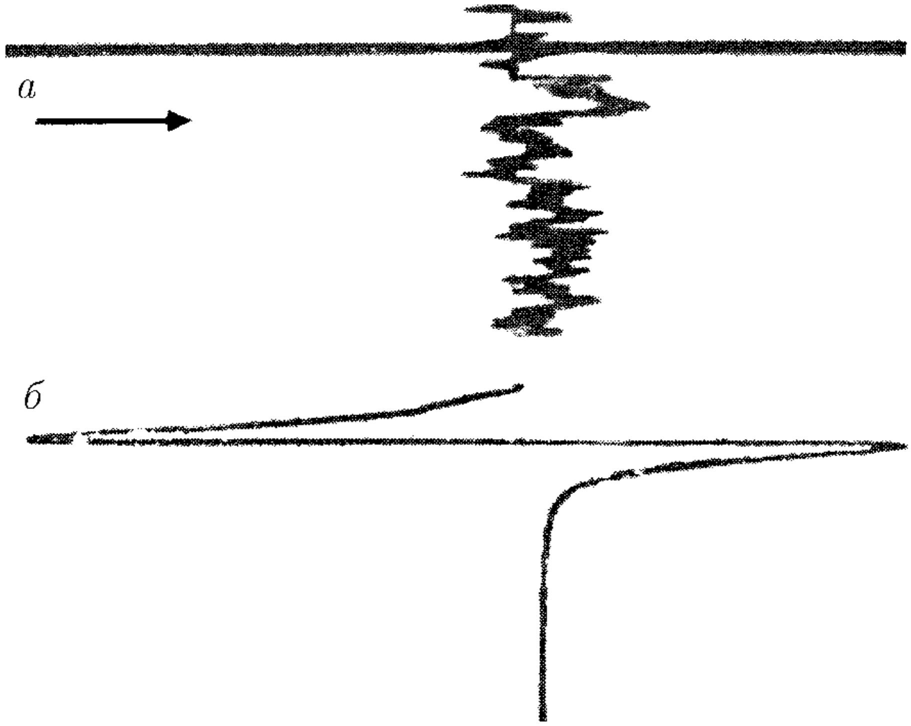
Эффект Оверхаузера значительно легче наблюдать в кремнии n-типа [18], чем в металлах. Вследствие низкой проводимости n-кремния вопрос о глубине скин-слоя имеет значительно меньшее значение (даже для радиочастот), и вследствие большого времени релаксации ядер измерение их динамической поляризации может производиться не в одно и то же время и даже не на том же самом магните и не при той же температуре, что при получении насыщения электронного резонанса. В некоторых образцах при комнатной температуре резонансная линия электронов проводимости имеет ширину приблизительно 30 *эрстед*, но при 77° K полуширина электронной линии ΔH равна только 4 *эрстед*. Это позволило достигнуть заметного насыщения резонанса. Сначала производилось насыщение электронного резонанса при 77° K в поле $H_0 = 70$ *эрстед* в течение 15 *мин* (в 3 раза больше, чем время ядерной релаксации). Затем образец быстро перемещался в поле $H^* = 3250$ *эрстед* и методом быстрого прохождения тотчас же получался резонансный сигнал S. Если учесть потери во время переноса образца, то S оказывается в 25 раз больше равновесного сигнала $S_0(H^*)$, полученного при обычной поляризации в поле H^* и 77° K. Тогда увеличение ядерной поляризации равно

$$\frac{S}{S_0(H^*)}\frac{H^*}{H_0} = \frac{3250}{70}\cdot 25 \approx 1200,$$

в то время как максимальное увеличение, допускаемое теорией, равно $|\gamma_e/\gamma_n| \approx 3300$. Более того, знаки S и S_0 были противоположными в соответствии со скалярным $(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$ характером электронно-ядерного взаимодействия, так как γ для Si^{29} отрицательно.

Эксперимент был повторён в поле $H^* = 3250$ *эрстед*, причём для насыщения электронного резонанса использовался магнетрон. На фиг. 61 [18] показан нормальный сигнал $S_0(H^*)$ и усиленный сигнал $S(H^*)$. Наблюдается увеличение сигнала в 120 раз, что находится в хорошем согласии с оценкой амплитуды насыщающего радиочастотного поля $H_1 \sim 0{,}8$ *эрстед*, для которого коэффициент насыщения $s \sim (H_1/\Delta H)^2 \approx$ $\approx 0,04$ и теоретическое увеличение $3250 \cdot 0{,}04 \approx 130$. Никакой динамической поляризации не может наблюдаться в кремнии p-типа (главным образом благодаря очень большой ширине электронной линии, обусловленной p-характером волновой функции дырки), и в принципе мы должны получить обратный знак динамической ядерной поляризации. Эксперименты по динамической ядерной поляризации были также произведены в кремнии при температуре жидкого гелия; они будут описаны ниже.

Оверхаузеровская динамическая поляризация ядерных спинов C^{13} со временем ядерной релаксации в несколько минут наблюдалась также в графите [19]. Линия



Фиг. 61. Фотографии, иллюстрирующие динамическую поляризацию Si^{29} в кремнии n-типа при 77° K в поле 3300 *эрстед*. *а* — нормальный сигнал; *б* — сигнал, возросший благодаря частичному насыщению электронного резонанса (усиление уменьшено в 15 раз).

электронного резонанса с шириной в несколько эрстед (изменяющаяся от образца к образцу) насыщалась при комнатной температуре в поле 70 *эрстед*, и увеличение ядерной поляризации измерялось методом, аналогичным описанному выше для кремния. Наблюдалось увеличение сигнала от 100 до 300 раз (максимальное теоретическое увеличение 2600).

§ 8. ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ НАЛИЧИЕМ ФИКСИРОВАННЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ПРИМЕСЕЙ — СОЛИД-ЭФФЕКТ[1]

Возможность создания ядерной динамической поляризации при насыщении электронного резонанса была предсказана теоретически, реализована экспериментально для случаев, когда в образце существует быстрое электронно-ядерное относительное движение (парамагнитные примеси в жидкости, электроны проводимости в металлах и полупроводниках), для различных типов электронных статистик (Ферми или Больцмана) и для различных типов электронно-ядерных взаимодействий (скалярное или диполь-дипольное).

Рассмотрим теперь возможность создания динамической ядерной поляризации в образце, в котором электронные спины имеют фиксированное положение в пространстве. Эта задача важна, поскольку при температуре жидкого гелия известно всего несколько веществ, не считая металлов, в которых электронные спины не фиксирова-

[1] В отечественной литературе не установилось ещё твёрдого названия этого открытого А. Абрагамом эффекта, получившего в иностранной литературе название «solid state effect». При переводе мы пользовались термином солид-эффект, хотя возможно, что он не очень удачен.— *Прим. ред.*

ны в пространстве. Требование низкой температуры связано с получением большой электронной поляризации, которая необходима для создания заметной ядерной поляризации.

В разделе Б было показано, что основной механизм ядерной релаксации связан с процессом, при котором переворачивается только ядерный спин, а ориентация электронных спинов остаётся неизменной. Почти очевидно (и может быть показано с помощью детальных вычислений [20]), что при этих условиях насыщение электронного резонанса сильным радиочастотным полем частоты ω_S *не приводит* к динамической поляризации, так как (см. гл. VIII) релаксационные процессы препятствуют передаче решётке больших «электронных» квантов $\hbar\omega_S$, а допускают только передачу малых «ядерных» квантов $\hbar\omega_I$.

Чтобы понять, каким образом при этих условиях может быть создана динамическая ядерная поляризация, отличная от эффекта Оверхаузера, вернёмся к рассмотрению принципа динамической поляризации, изложенному в гл. VIII. Прежде всего предположим, что имеет место чисто скалярная $(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$ связь. Тогда условие равновесия ядерных спинов (для простоты равных $^1/_2$) определяется формулой (VIII.171)

$$N_+ n_- W_{(+-)\to(-+)} = N_- n_+ W_{(-+)\to(+-)}. \tag{IX.63}$$

Существо явления ядерной динамической поляризации при эффекте Оверхаузера состояло в следующем: поскольку вероятности переходов W определялись взаимодействием с решёткой в тепловом равновесии, то отношение $W_{(+-)\to(-+)}/W_{(-+)\to(+-)}$ было равно $\exp\{\hbar(\omega_S - \omega_I)/kT\}$ и насыщение электронного резонанса, приводящее к $N_+ = N_-$, вызывало сильное увеличение ядерной поляризации. Это увеличение даётся следующим отношением

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp\left\{\frac{\hbar(\omega_S - \omega_I)}{kT}\right\}.$$

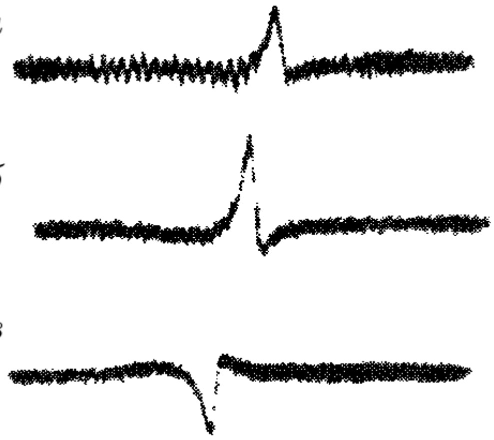
Если взаимодействие $(\mathbf{S}\cdot\mathbf{I})$ не чисто скалярное, то отличны от нуля также вероятности переходов типа $W_{(\pm,-)\rightleftarrows(\pm,+)}$ и $W_{(+,+)\rightleftarrows(-,-)}$ и их вклад должен быть учтён в условии (IX.63). Отметим, что если релаксация обусловлена фиксированными примесями, как показано в разделе Б этой главы, то вероятности переходов $W_{(\pm,+)\rightleftarrows(\pm,-)}$ преобладают над всеми другими вероятностями W. Последнее препятствует существованию оверхаузеровской динамической поляризации.

Предположим теперь, что вероятности перехода $W_{(+,-)\rightleftarrows(-,+)}$ или $W_{(+,+)\rightleftarrows(-,-)}$ определяются не спин-решёточным взаимодействием, а внешним радиочастотным полем частоты

$$\Omega = \omega_S + \omega_I \qquad \text{или} \qquad \Omega = \omega_S - \omega_I,$$

которая соответствует энергии, необходимой для таких одновременных переворачиваний. Вероятности индуцированных таким образом противоположных переходов $W_{a\to b}$ и $W_{b\to a}$ равны между собой. Будем также предполагать, что мощность генератора частоты Ω достаточна для того, чтобы соответствующая скорость упомянутых переходов была значительно больше скорости ядерной релаксации $(1/T_1)_I$, но много меньше скорости электронной релаксации $(1/T_1)_S$. Отсюда ясно, что электронные населённости $N_\pm$ практически не изменяются под действием радиочастотного поля и сохраняют свои равновесные больцмановские значения $(N_\pm)_0$, тогда как ядерные населённости определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \frac{n_+}{n_-} &= \left(\frac{N_+}{N_-}\right)_0 = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_S}{kT}\right), \qquad \text{если} \qquad \Omega = \omega_S - \omega_I, \\ \frac{n_+}{n_-} &= \left(\frac{N_-}{N_+}\right)_0 = \exp\left(+\frac{\hbar\omega_S}{kT}\right), \qquad \text{если} \qquad \Omega = \omega_S + \omega_I. \end{aligned} \tag{IX.64}$$



Фиг. 62. *а* — нормальный сигнал от Li^6 после поляризации в поле 12000 *эрстед*; *б* — сигнал от Li^6 после динамической поляризации в поле 2800 *эрстед* при частоте $\Omega = \omega(F^{19}) - \omega(Li^6) \approx 9{,}4$ *МГц*; *в* — сигнал от Li^6 после динамической поляризации в поле 2000 *эрстед* при частоте $\Omega = \omega(F^{19}) + w(Li^6) \approx 9{,}4$ *МГц*.

Из (IX.64) следует, что ядерная поляризация сильно увеличивается.

Существование этого эффекта было продемонстрировано на кристаллах LiF, где роль электронного спина S играл спин ядра F^{19}, а ядерного спина I — спин ядра Li^6, который характеризуется при комнатной температуре очень большим временем релаксации (более одного дня). На фиг. 62 изображены ядерные сигналы, полученные методом быстрого прохождения [21].

На фиг. 62, *а* показан нормальный сигнал от Li^6 после поляризации в поле 12000*эрстед*. (Вследствие большого значения $T_1(Li^6)$ эта поляризация могла быть достигнута только при тепловом спин-спиновом перемешивании; см. гл. V.) На фиг. 62, *б* показан сигнал от Li^6, полученный после действия сильного радиочастотного поля H_1 частоты $\Omega = 2\pi \cdot 9{,}4$ *МГц* во внешнем поле $H_0 = 2800$ *эрстед*, соответствующем $\Omega = \omega(F^{19} - \omega(Li^6))$; на фиг. 62, *в* — сигнал от Li^6, полученный после действия радиочастотного поля той же частоты, но в поле $H_0 = 2000$ *эрстед*, так что $\Omega = \omega(F^{19} + \omega(Li^6))$.

Величины и знаки наблюдавшихся сигналов находятся в согласии с соотношением (IX.64), которое предсказывает увеличение сигнала в $\pm\gamma(F^{19})/\gamma(Li^6) = \pm 6{,}5$ раз. Если предположить для простоты, что $|\gamma_S| \gg |\gamma_I|$, то механизм, благодаря которому в системе двух спинов имеют место переходы, например $W_{(+-)\to(-+)}$, обусловленные радиочастотным полем частоты $\Omega = \omega_S - \omega_I$, может быть понят следующим образом. Состояние $|+,-\rangle$ в действительности не является чистым: благодаря наличию члена $S_z I_+$ в выражении для диполь-дипольного взаимодействия к нему примешивается состояние $\alpha|+,+\rangle$ и коэффициент примеси α определяется выражением

$$\alpha = \frac{H_S}{2H_0}, \tag{IX.65}$$

где

$$H_S = -\frac{3}{2}\frac{\gamma_S \hbar}{r^3} \sin\theta \cos\theta \, e^{-i\varphi}$$

представляет собой поле, создаваемое в месте расположения спина I спином S. Таким образом, состояние $|+,-\rangle$ в действительности является состоянием $|\xi\rangle = |+,-\rangle + \alpha|+,+\rangle$. Аналогично $|-,+\rangle$ должно быть заменено $|\eta\rangle = |-,+\rangle + \alpha|-,-\rangle$. Следовательно, вероятность перехода W между двумя состояниями $|\xi\rangle$ и $|\eta\rangle$, индуцированного

радиочастотным полем частоты Ω, оказывается меньше вероятности W_0 разрешённого перехода только спина S (индуцированного радиочастотным полем той же самой амплитуды, но частоты ω_S) в $4\alpha^2 = (H_S/H_0)^2$ раз. Такой же результат получается и для запрещённого перехода $|+,+\rangle \to |-,-\rangle$. Условию

$$W \gg \left(\frac{1}{T_1}\right)_I,$$

которое может быть записано в виде $W_0(T_1)_I(H_S/H_0)^2 \gg 1$, очень легко удовлетворить в LiF, где $T_1(\mathrm{Li}^6)$ очень велико и где $H_0 = 2000$ *эрстед* в радиочастотном поле H_1 порядка 1 *эрстед* W оказалось порядка $2\cdot10^{-2}$ *сек*$^{-1}$. Последняя величина значительно больше $(1/T_1)_I$ и полная динамическая поляризация Li^6 может быть достигнута за время порядка 1 *мин*.

Если описанный метод (так называемый «солид-эффект») применяется к парамагнитным примесям в твёрдых телах, то следует принять во внимание две специфические особенности, из которых первая благоприятствует, а вторая, наоборот, препятствует достижению динамической поляризации. Если концентрация парамагнитных примесей становится очень малой, то поле H_S, определяемое (IX.65), и вероятность одновременного электронно-ядерного переворачивания $W = W_0(H_S/H_0)^2$ оказываются пренебрежимо малыми для всех ядерных спинов, за исключением спинов, находящихся вблизи примеси. К счастью, так же как в задаче релаксации, обусловленной парамагнитными примесями и рассмотренной в разделе Б, динамическая ядерная поляризация может переноситься от электронных спинов ко всем ядерным спинам образца благодаря спиновой диффузии. В действительности обе задачи формально идентичны, зависимость W от расстояния между двумя спинами r вида r^{-6} та же самая, что и для $1/T_1'$ в формуле (IX.40), и все выводы могут быть повторены с очень небольшим изменением.

Совместное действие электронной релаксации и спиновой диффузии даёт вклад в скорость изменения полной ядерной поляризации, равный $-(1/T_1)(\langle I_z\rangle - I_0)$. Постоянная T_1 определяется формулами (IX.44) и (IX.46): $1/T_1 = 0{,}7 \cdot 4\pi N C^{1/4} D^{3/4}$, где $1/T_1' = Cr^{-6}$ — удвоенная вероятность перехода, вызванного прямым взаимодействием между электроном и ядром, находящимися на расстоянии r. Аналогичным образом солид-эффект должен давать вклад и в выражение для $d\langle I\rangle_z/dt$, равный

$$-V\left(\langle I_z\rangle \pm \frac{\gamma_S}{\gamma_I} I_0\right),$$

где

$$V = 0{,}7 \cdot 4\pi N \Gamma^{1/4} D^{3/4}, \qquad \text{(IX.66)}$$

$$\Gamma = W_0 \cdot \frac{9}{4}\,\frac{\gamma_S^2\hbar^2 \sin^2\theta\cos^2\theta}{H_0^2}.$$

Наряду с предположением о том, что коэффициент V имеет заметное значение, даже если «прямая» вероятность перехода W для большинства ядерных спинов пренебрежимо мала, существование спиновой диффузии приводит к другому важному следствию.

Вероятность прямого перехода $W = W_0(H_S/H_0)^2$ пропорциональна радиочастотной мощности, от которой зависит W_0, и обратно пропорциональна квадрату внешнего поля. Чтобы достигнуть большой ядерной динамической поляризации, естественно применять сильные внешние поля и соответственно высокие частоты $\Omega = \omega_S \pm \omega_I$ в

радиочастотном или микроволновом диапазонах. Так как мощность, получаемая от микроволнового источника, часто падает с ростом частоты, то казалось бы, что в этом случае очень трудно достигнуть большой динамической поляризации при отсутствии спиновой диффузии. Из соотношения (IX.66) следует, что зависимость скорости динамической поляризации V от приложенной радиочастотной мощности P и приложенного внешнего поля H_0 оказывается более слабой, чем для W, так как она пропорциональна $P^{1/4}H_0^{-1/2}$. Это обстоятельство благоприятно для динамической поляризации.

С другой стороны, трудность, с которой часто сталкиваются при получении поляризации этим методом, обусловливается шириной электронной линии $\Delta\omega_S$ оказывающейся сравнимой или даже большей, чем ядерная частота $|\omega_I|$. В результате обе частоты $\Omega = \omega_S \pm \omega_I$ перекрываются электронной резонансной линией. Выход из указанного затруднения связан с возможностью увеличения ω_I путём увеличения H_0, с ростом которого, вообще говоря, $\Delta\omega_S$ не изменяется.

Если условие $\Delta\omega_S > |\omega_I|$ не выполняется, то можно ожидать, что результаты будут зависеть от того, имеет ли место однородное или неоднородное уширение электронной линии. Если расширение однородно, как, например, в системе одинаковых взаимодействующих спинов, то эффект сильного радиочастотного поля при частоте, попадающей в пределы ширины электронной линии, не может быть оценён без применения специальной теории насыщения в твёрдых телах, приведённой в гл. XII. Экспериментальных данных, полученных к настоящему времени, совершенно недостаточно для обсуждения этого случая.

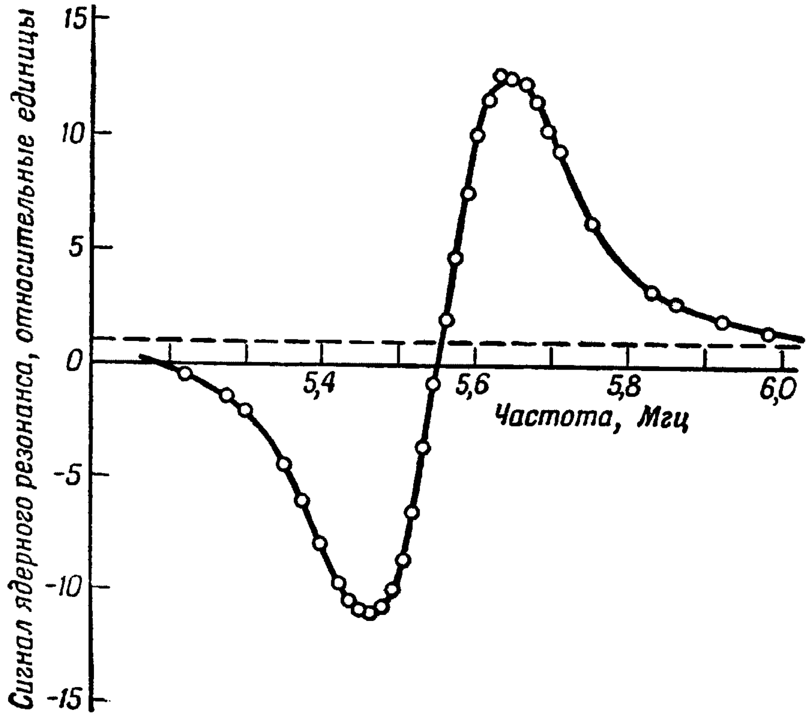
Если расширение электронной линии неоднородно, т. е. если оно обусловлено разбросом ларморовских частот отдельных узких спиновых пакетов, которые насыщаются независимо друг от друга, то положение меняется. Поскольку частота Ω оказывается в пределах ширины электронной линии, то существуют спиновые пакеты с ларморовскими частотами $\omega_S = \Omega - \omega_I$ и с частотами $\omega_S = \Omega + \omega_I$, поэтому чистая ядерная поляризация будет пропорциональна $h(\Omega - \omega_I) - h(\Omega + \omega_I)$, где $h(\omega)$ — функция формы неоднородно расширенной линии, определяющая относительные веса индивидуальных спиновых пакетов. Если $\Delta\omega_S \gg |\omega_I|$, то изменение ядерной поляризации, наблюдаемой при сканировании приложенной частоты Ω (или внешнего поля H_0), будет пропорционально производной от функции формы линии электронного резонанса.

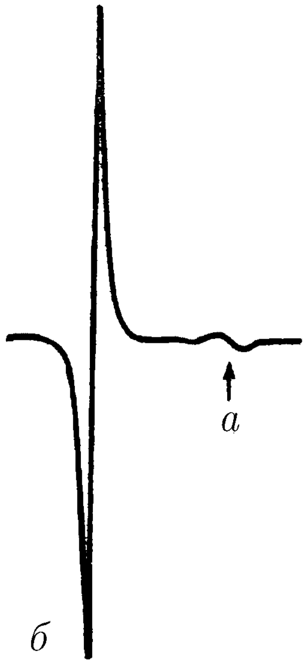
Действительно, известны примеры электронных линий, характеризующихся сильным неоднородным уширением, когда благодаря спиновой диффузии существует частичное перекрёстное насыщение между индивидуальными спиновыми пакетами. Мы не будем здесь останавливаться на этом сложном вопросе.

Динамическая поляризация, обусловленная «солид-эффектом», наблюдалась в различных образцах в разных лабораториях. Опишем несколько типичных примеров, относящихся к случаю, когда поле быстро изменяется. Хорошим примером неоднородно расширенной электронной линии служит линия от F-центров в ионных кристаллах, например в LiF, где ширина линии обусловливается неразрешённым сверхтонким взаимодействием между электронным спином и соседними ядерными спинами и имеет порядок сотни эрстед. Увеличение ядерной поляризации Li^7 или F^{19} порядка 20 наблюдалось между 1,6 и 4° K в поле 3300 *эрстед*. Максимальное увеличение сигнала противоположного знака происходит по обе стороны от частоты $\Omega = \omega_S$ приблизительно при

$$\Omega = \omega_S \pm \frac{1}{2}\Delta\omega_S,$$

когда в соответствии с неоднородным характером уширения изменение функции фор-





Фиг. 63. Зависимость увеличения сигнала ядерного резонанса Li^7 при 1,6° K при фиксированной частоте микроволнового поля от величины внешнего поля. Кривая представляет собой производную неоднородно расширенной резонансной линии парамагнитных F-центров.

Фиг. 64. Сигнал от протонов в полистироле с растворённым в нём дифенилпикрилгидразилом при 12000 *эрстед* и 4,2° K. *а* — нормальный сигнал; *б* — сигнал, динамически усиленный благодаря «солид-эффекту».

мы является максимальным и бо́льшим, чем при $\Omega = \omega_S \pm \omega_I$. Более того, увеличение одинаково для Li^7 и F^{19}, несмотря на различные значения γ. Это понятно, ибо увеличение сигнала пропорционально

$$\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\Big[h(\Omega+\omega_I) - h(\Omega-\omega_I)\Big] \sim \frac{\gamma_S}{\gamma_I}\gamma_I H_0 \frac{dh}{d\omega} \tag{IX.67}$$

и, таким образом, почти не зависит от γ_I [22] (фиг. 63).

Усиление сигнала порядка 50 было получено для ядерной поляризации протонов в полистироле, в котором в пропорции один электрон на 300 протонов растворялся свободный радикал (дифенилпикрилгидразил) при 4,2° K в поле 12000 *эрстед* [23]. На фиг. 64 изображены нормальный и динамически усиленный ядерные протонные сигналы. Абсолютное значение динамической протонной поляризации в эксперименте равно $\langle I_z \rangle / I_0 \approx 1{,}5\%$. Хотя электронная спиновая концентрация была слишком велика для того, чтобы считать правильным предположение, на котором основывается соотношение (IX.66), однако зависимость ядерной поляризации от микроволновой мощности P имела промежуточный вид между $P^{1/4}$ и $P^{1/2}$ и совсем не была пропорциональна P, как этого следует ожидать в случае спиновой диффузии. Ядерная частота $\omega_I = 2\pi \cdot 50$ *МГц* была значительно больше электронной ширины $\Delta\omega_S = 2\pi \cdot 20$ *МГц*, а частотный интервал между максимальным и противоположным ему сигналом равен $2\omega_I$, а не $\Delta\omega_S$, как в предыдущем примере.

При температуре жидкого гелия поведение ядерной динамической поляризации

Si^{29} в кремнии, содержащем примеси фосфора, сильно зависит от концентрации атомов фосфора. Эта зависимость тесно связана с природой неспаренных электронов, принадлежащих примесям. Существование таких электронов подтверждается спектрами электронного парамагнитного резонанса [24].

Для малых концентраций атомов фосфора (меньше $5 \cdot 10^{16}$ *см*$^{-3}$) электронный спектр состоит из двух линий сверхтонкой структуры, расстояние между которыми равно 42 *эрстед*, что соответствует двум ориентациям спина $I = 1/2$ ядер фосфора, с которыми связаны неспаренные электроны. По мере того как увеличивается концентрация, между упомянутыми двумя появляется третья линия, обусловленная группировкой атомов примесей по два. При дальнейшем увеличении концентрации появляются дополнительные линии, связанные с группировками, содержащими более чем два атома, которые растут в ущерб двум первоначальным линиям, пока при концентрациях примесей 10^{18} *см*$^{-3}$ или более не появляется одна электронная линия, очень похожая по виду и ширине на линию, связанную с электронами проводимости при 77° K. По крайней мере в резонансных экспериментах эти электронные спины ведут себя точно так же, как спины электронов проводимости.

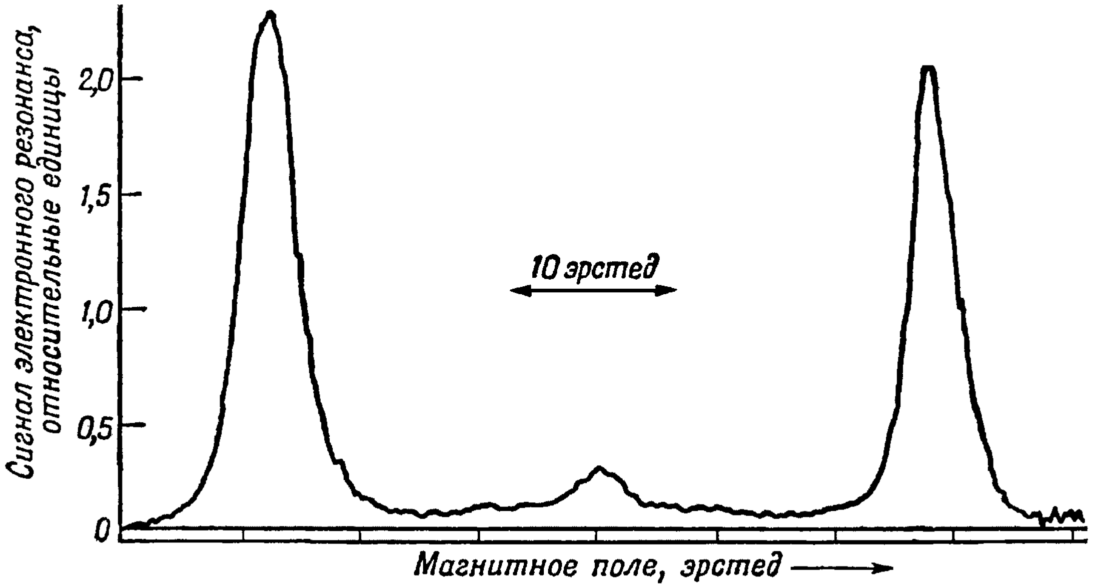
Можно ожидать «солид-эффекта» в образцах, содержащих малые концентрации примесей с хорошо разрешённой сверхтонкой структурой или прямого эффекта Оверхаузера в образцах с большим количеством примесных атомов, характеризующихся одиночной электронной линией.

На фиг. 65 изображён электронный спектр кремниевого образца, содержащего приблизительно $5 \cdot 10^{16}$ атомов фосфора в 1 *см*^{3}, наблюдавшийся при 4,2° K и 9200 *МГц* [25]. На фиг. 66 представлены результаты экспериментов по динамической поляризации ядер, выполненные на том же образце. Интенсивность ядерного резонансного сигнала Si^{29}, наблюдавшегося через 5 *мин* после действия радиочастотного поля частоты 9200 *МГц*, отложена в произвольных единицах как функция магнитного поля, в котором производилось облучение. Знак «+» соответствует динамической поляризации, противоположной по отношению к нормальной. Вид кривой объясняется действием «солид-эффекта», причём средний пик соответствует центральной линии на фиг. 65. На этот пик накладывается слабый эффект Оверхаузера, простирающийся на весь спектр.

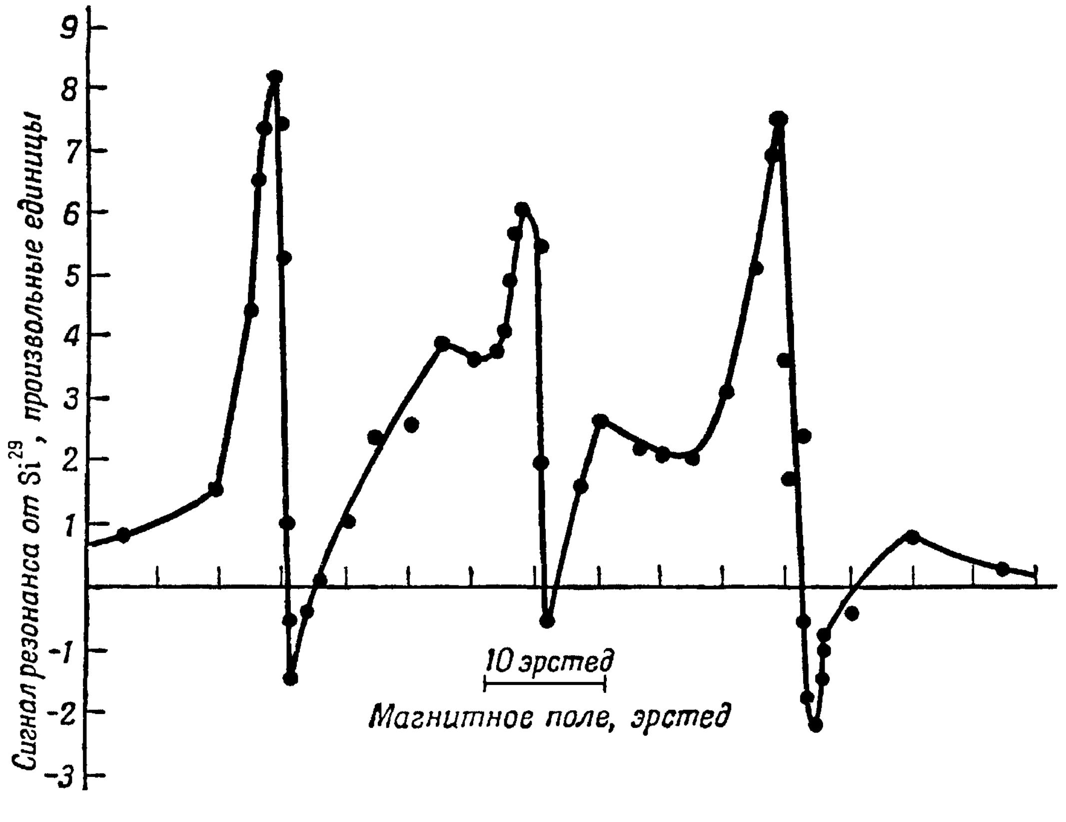
Максимальное увеличение наблюдавшегося сигнала порядка 20 почти полностью достигалось через два часа, т. е. в течение промежутка времени, значительно меньшего, чем время ядерной релаксации $T_1 \approx 20$ *час*. Это свидетельствует о наличии «солид-эффекта», а не эффекта Оверхаузера. Невозможность достижения большего увеличения сигнала может быть обусловлена тем, что ядерная частота $\omega_n/2\pi \approx$ $\approx 2{,}8$ *МГц* меньше электронной ширины линии $\Delta\omega_S/2\pi \approx 7$ *МГц*. Поскольку расширение не полностью неоднородно, то, как было показано выше, происходит насыщение электронного резонанса.

В образце с большим количеством примесей (с концентрацией $\sim 2 \cdot 10^{18}$ *см*$^{-3}$), электронный спектр которого содержит одну резонансную линию, никакого «солид-эффекта» (как этого и следовало ожидать) не было обнаружено, а наблюдался только прямой эффект Оверхаузера с максимальным увеличением сигнала порядка 200 [26].

Наконец, отметим, что ожидать эффекта Оверхаузера вместо «солид-эффекта» можно даже в случае фиксированных парамагнитных примесей, если их электронные резонансные линии значительно сужены из-за сильного обменного взаимодействия между электронными спинами. Качественное основание для такого утверждения состоит в том, что резервуаром энергии с непрерывным спектром, который необходим для существования эффекта Оверхаузера, будет обменная энергия. Вышеизложенное



Фиг. 65. Спектр электронного резонанса в кремнии с примесью фосфора ($5 \cdot 10^{16}$ *см*$^{-3}$) при 4,2° K.



Фиг. 66. Динамическая поляризация Si^{29} в образце с примесью фосфора с электронным спектром, изображённым на фиг. 65, при 4,2° K.

можно также объяснить, заметив, что частые переворачивания спинов соседних парамагнитных центров приводят если не к быстрому движению самого электрона, то к быстрому изменению *ориентации* его спина.

Такой обмен происходит между электронными спинами парамагнитных центров в некоторых сортах древесного угля, которые характеризуются очень узкой электронной линией с полушириной 0,25 *эрстед*. При насыщении электронной линии (при ком-

натной температуре) наблюдалось обусловленное эффектом Оверхаузера увеличение поляризации содержащихся в образце протонов в 150 раз [19].

Г. РЕЛАКСАЦИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ТЕПЛОВЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ

В настоящем разделе рассмотрено взаимодействие ядерных спинов с тепловыми колебаниями кристаллической решётки. Благодаря этим колебаниям в месте расположения ядер создаются зависящие от времени магнитные поля или градиенты электрических полей, которые, согласно уже рассматривавшемуся много раз в книге механизму, вызывают переходы между энергетическими уровнями спинов. В результате населённости упомянутых уровней достигают равновесных значений.

Квантовомеханическое описание колебаний решётки с помощью фононов, широко используемое в теории физических свойств кристаллов (например, для оценки удельной теплоёмкости, теплопроводности и т. д.), применимо и для вычисления спин-решёточных времён релаксации в кристаллах. Ниже будут рассмотрены общие принципы вычисления и сделана оценка порядка величины времён релаксации.

Обоснования применимости используемого метода различны для магнитного и электрического спин-решёточного взаимодействия. Влияние первого из этих взаимодействий, которое может быть в принципе оценено совершенно точно, невозможно связать с временами ядерной релаксации, наблюдаемыми в большинстве кристаллов. Не известно ни одного случая, когда наблюдаемая релаксация могла бы быть вызвана этим механизмом. С другой стороны, электрическая связь колебаний решётки с ядерными квадрупольными моментами более важна и, как известно, обусловливает ядерную релаксацию во многих кристаллах. К сожалению, вычисление времён релаксации производится с точностью до коэффициента, величину которого трудно оценить из-за влияния поляризации электронных оболочек, ковалентной связи и т. д.

Упрощённое рассмотрение вопроса обладает тем преимуществом, что лежащие в его основе физические принципы не затемняются громоздкими вычислениями, которые неизбежны при точном расчёте.

§ 9. КОЛЕБАНИЯ РЕШЁТКИ И ФОНОНЫ

Кратко остановимся на методе описания акустических колебаний решётки с помощью представления о фононах (высокочастотные, или так называемые оптические, колебания нас здесь не интересуют); ясное и строгое описание этого метода можно найти в книге [27].

Положение ядер, например, в кубической решётке с одним ядром на единичную ячейку определяется вектором $\mathbf{R} = \mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}a + \mathbf{u}_\mathbf{p}$, где a — постоянная решётки, а составляющие p_1, p_2, p_3 безразмерного вектора $\mathbf{p}$ являются целыми числами. В положении равновесия $\mathbf{r} = \mathbf{p}a$, а вектор $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_\mathbf{p}$ определяет отклонение от равновесия каждого атома (или иона). Движение решётки описывается временно́й зависимостью $3N$ составляющих N векторов $\mathbf{u}_\mathbf{p}(t)$ (N — полное число атомов).

В теории твёрдого тела показано, что, несмотря на очень сложный характер временно́й зависимости $3N$ составляющих векторов $\mathbf{u}_\mathbf{p}(t)$, всегда можно построить $3N$ линейных комбинации этих составляющих, называемых нормальными координатами, которые ведут себя как координаты гармонических осцилляторов. Эти комбинации

записываются в виде разложений по плоским волнам

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{u_p} = \sum_{\mathbf{f}} \sum_{j=1}^{3} q(\mathbf{f}, j) \exp\left\{ i \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{f})}{a} \right\} \mathbf{e}(\mathbf{f}, j). \tag{IX.68}$$

В разложении (IX.68) составляющие f_1, f_2, f_3 фазового вектора $\mathbf{f}$ представляют собой безразмерные величины, которые могут принимать дискретные эквидистантные значения в интервале $[-\pi, \pi]$. Разность между этими значениями определяется из условия, что полное число векторов $\mathbf{f}$ равно числу атомов N. Поэтому плотность точек, описываемых векторами $\mathbf{f}$ в фазовом пространстве, равна $N/(2\pi)^3$, и так как число N очень велико, то изменение этого вектора в пространстве можно рассматривать как непрерывное. Каждому вектору $\mathbf{f}$ сопоставляется три вектора $\mathbf{e}(\mathbf{f}, j)$, описывающих три возможных направления поляризации атомных колебаний, и три нормальных координаты $q(\mathbf{f}, j)$. Каждая нормальная координата $q(\mathbf{f}, j)$ удовлетворяет уравнению гармонического осциллятора

$$\ddot{q}(\mathbf{f}, j) + \omega^2(\mathbf{f}, j) q(\mathbf{f}, j) = 0. \tag{IX.69}$$

Основная задача динамики кристаллической решётки заключается в определении её колебательного спектра, т. е. зависимости частоты и $\omega(f, j)$ от фазового вектора $\mathbf{f}$ и индекса j, определяющего поляризацию волны.

Приближением, хотя и грубым, но достаточным для наших целей, является приближение Дебая, согласно которому скорость распространения колебаний v предполагается независящей от направления распространения и поляризации волны и выражается соотношением

$$\omega(\mathbf{f}, j) = \frac{v}{a} |\mathbf{f}|. \tag{IX.70}$$

Число $\sigma(\omega)\, d\omega$ типов колебаний, частоты которых лежат между ω и $\omega + d\omega$, определяется формулой

$$\sigma(\omega)\, d\omega = \frac{3N}{8\pi^3} 4\pi f^2\, df = \frac{3N}{8\pi^3} 4\pi \frac{a^3}{v^3} \omega^2\, d\omega,$$

или, поскольку $Na^3 = V$ — объёму образца

$$\sigma(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}. \tag{IX.71}$$

Чтобы полное число колебаний было равно числу степеней свободы решётки $3N$, спектр (IX.71) должен иметь верхний предел при некоторой частоте Ω, которая находится следующим образом:

$$\int_0^{\Omega} \sigma(\omega)\, d\omega = 3N,$$

откуда

$$\sigma(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\Omega^3} \tag{IX.72}$$

и

$$\Omega = \frac{v}{a} \sqrt{6\pi^2}.$$

Параметр Θ, определяемый соотношением

$$k\Theta = \hbar\Omega, \tag{IX.73}$$

называется дебаевской температурой кристалла. Величина Θ для большинства веществ имеет порядок от 200 до 300° K; таким образом, дебаевская частота Ω оказывается порядка $2\pi \cdot 10^{13}$ *сек*$^{-1}$.

Последняя ступень в описании колебаний решётки состоит в квантовании координат q решёточных осцилляторов. Для этой цели разложение (IX.68) заменяется следующим:

$$\mathbf{u_p} = \sum_{\mathbf{f},j} \mathbf{e}(\mathbf{f},j)\left[q(\mathbf{f},j)e^{i(\mathbf{r}\cdot\mathbf{f})/a} + q^\dagger(\mathbf{f},j)e^{-i(\mathbf{r}\cdot\mathbf{f})/a}\right], \tag{IX.74}$$

где q и $q^\dagger$ — квантовомеханические, эрмитово-сопряжённые операторы. Каждому типу колебаний $(\mathbf{f},j)$ соответствует решёточный осциллятор с частотой $\omega(\mathbf{f},j)$ и совокупность эквидистантных энергетических уровней $(n + 1/2)\hbar\omega(\mathbf{f},j)$, где n — целое число. Единственными отличными от нуля матричными элементами операторов $q(\mathbf{f},j)$ и $q^\dagger(\mathbf{f},j)$ будут следующие:

$$\langle n|q|n+1\rangle = \langle n+1|q^\dagger|n\rangle^* = \sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2M\omega}}\, e^{-i\omega t}; \tag{IX.75}$$

здесь $M = Nm$ — масса кристалла, а m — масса отдельного атома.

Когда решёточный осциллятор находится в состоянии $|n\rangle$, удобно говорить, что в кристалле присутствует n решёточных квантов или фононов $(\mathbf{f},j)$. При этом условии q — оператор поглощения, а $q^\dagger$ — оператор рождения фононов. Последние подчиняются статистике Бозе, поэтому число $n(\mathbf{f},j)$ фононов $(\mathbf{f},j)$, находящихся в кристалле при температуре T, определяется законом Планка

$$n(\mathbf{f},j) = \left[\exp\left\{\frac{\hbar\omega(\mathbf{f},j)}{kT}\right\} - 1\right]^{-1}. \tag{IX.76}$$

§ 10. ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ, ИНДУЦИРОВАННЫХ СПИН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Взаимодействие между решёточными колебаниями и спинами может быть представлено в совершенно общем виде гамильтонианом

$$\hbar\mathscr{H}_1 = \hbar\sum_q F^{(q)}A^{(q)}, \tag{IX.77}$$

где $F^{(q)}$ и $A^{(q)}$ — соответственно решёточный и спиновый операторы. Всегда можно предполагать, что операторы $A^{(q)}$ безразмерны, имеют матричные элементы порядка единицы и, следовательно, $F^{(q)}$ имеет размерность частоты. Оператор $F^{(q)}$, который снабжён для краткости индексом q, вообще говоря, зависит от относительных положений соседних атомов (или ионов в решётке)

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 + \mathbf{u}_1(\mathbf{r}_1) - \mathbf{u}_2(\mathbf{r}_2).$$

Приближённо заменим составляющую вида $(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)_x$ первым членом её разложения $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\,\partial\mathbf{u}_1/\partial x$. Такое приближение основано на предположении, что $\mathbf{u}$ не изменяется заметно на протяжении межатомного расстояния a; оно справедливо для колебаний

с длиной волны $\lambda = 2\pi v/\omega$, значительно большей межатомного расстояния. Однако, несмотря на то что, согласно (IX.72), спектр обрывается на верхнем конце при $\omega \approx \Omega$, такое приближение не сказывается заметно на порядке величины результата.

Можно разложить F по составляющим тензора напряжений решётки

$$W_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right),$$

записав это разложение символически в виде

$$F = F_0 + F_1 W + F_2 W^2 + F_3 W^3 + \ldots \tag{IX.78}$$

Ясно, что F_1 — тензор второго ранга, через $F_1 W$ обозначено $\sum\limits_{i,k} F_{1,ik} W_{ik}$, F_2 — тензор четвёртого ранга и т. д. Величины W безразмерны, поэтому коэффициенты F_1, F_2, F_3 и т. д. имеют размерность частоты. Все они сравнимы по величине, и ряд (IX.78) сходится вследствие малости W. Например, для магнитного диполь-дипольного взаимодействия между двумя спинами имеем

$$\begin{gathered}\hbar\mathscr{H}_1 \sim \hbar F A \sim \frac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{R^3}\left[(\mathbf{I}_1\cdot\mathbf{I}_2) - \frac{3(\mathbf{I}_1\cdot\mathbf{R})(\mathbf{I}_2\cdot\mathbf{R})}{R^2}\right],\\ F_0 \sim \frac{\gamma_1\gamma_2\hbar}{r^3}, \qquad F_1 \sim r\,\frac{\partial F_0}{\partial r} \sim F_0, \qquad F_2 \sim r^2\,\frac{\partial^2 F_0}{\partial r^2} \sim F_1 \qquad \text{и т. д.}\end{gathered} \tag{IX.79}$$

В квантовой теории колебаний решётки F_1, F_2 и т. д. являются c-числами, тогда как $W \sim \partial u/\partial x$, согласно разложению (IX.74), содержат операторы испускания и поглощения фононов. Матричный элемент W для испускания фонона $(\mathbf{f}, j)$ с частотой ω, когда в кристалле существует n таких фононов, согласно (IX.74) и (IX.75), имеет порядок

$$\sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2M\omega}}\,\frac{f}{a} \approx \sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2M\omega}}\,\frac{\omega}{v}. \tag{IX.80}$$

Первый член разложения (IX.78) $F_1 W$ описывает поглощение или испускание одного фонона (прямой процесс). Второй член $F_2 W^2$ описывает испускание или поглощение двух фононов или поглощение одного фонона и испускание другого (процесс Рамана).

Прямой процесс. Рассмотрим вероятность перехода, отвечающего члену $F_1 W$, между двумя состояниями $|m\rangle$ и $|m'\rangle$ с разностью энергий $\hbar\omega_0$, которая равна энергии испущенного или поглощённого фонона. Порядок величины матричного элемента Y для перехода между двумя состояниями $|m, n\rangle$ и $|m', n+1\rangle$ системы, состоящей из спинов и решётки, будет следующим:

$$Y \sim \langle m|A|m'\rangle\langle n|\hbar F_1 W|n+1\rangle.$$

Отсюда, вспоминая, что A порядка единицы, и используя (IX.80), находим

$$Y \sim \hbar F_1\,\frac{\omega}{v}\sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2M\omega}}. \tag{IX.81}$$

Вероятность перехода может быть записана в виде $P_1 \sim (2\pi/\hbar)|Y|^2\varrho(E)$, где $E = \hbar\omega_0$ — энергия испущенного или поглощённого фонона и $\varrho(E) = \sigma(\omega)/\hbar$ — плотность конечных состояний фонона.

Используя $\varrho(E) = \sigma(\omega)/\hbar$, где σ определяется с помощью (IX.72), получаем

$$P_1 \sim \frac{2\pi}{\hbar}|Y|^2\,\frac{\sigma(\omega_0)}{\hbar} \sim 2\pi F_1^2\,\frac{\omega_0^2}{v^2}\,\frac{\hbar}{2M\omega_0}\,\frac{9N\omega_0^2}{\Omega^3}(n+1). \tag{IX.82}$$

Число n фононов должно быть заменено его равновесным значением (IX.76), которое приблизительно равно $kT/\hbar\omega_0 \gg 1$, ибо даже при самых низких достижимых температурах ядерная спиновая энергия $\hbar\omega_0$ значительно меньше kT. Выражение (IX.82) может быть переписано в виде

$$P_1 \sim 9\pi F_1\,\frac{F_1\omega_0^2}{\Omega^3}\,\frac{kT}{mv^2} \sim 9\pi\Omega\left(\frac{F_1}{\Omega}\right)^2\left(\frac{\omega_0}{\Omega}\right)^2\left(\frac{k\Theta}{mv^2}\right)\left(\frac{T}{\Theta}\right) \sim \frac{1}{T_1}, \tag{IX.83}$$

где T_1 — время релаксации, обусловленное этим процессом.

Характерная особенность прямого процесса, описываемого выражением (IX.83), заключается в пропорциональности $1/T_1$ квадрату частоты ω_0 (для зеемановского резонанса квадрату внешнего поля H_0) и абсолютной температуре T. Таким образом, можно написать

$$\frac{1}{T_1} = CH_0^2T.$$

Отложим обсуждение величины T_1 до следующего параграфа, однако заметим, что, как видно из формулы (IX.83), она исключительно мала, какой бы ни была природа взаимодействия между ядерными спинами и решёткой. Величина взаимодействия F_1 в единицах частоты и резонансная частота ω_0 меньше, чем Ω, в 10^5-10^7 или более раз, а коэффициент kT/mv^2, как легко показать, также мал. Можно написать

$$\frac{kT}{mv^2} = \frac{N_0kT}{N_0mv^2} = \frac{RT}{Av^2},$$

где N_0 — число Авогадро $6{,}02\cdot10^{23}$ *моль*$^{-1}$, R — постоянная Джоуля 8,31 *Дж/град·моль* и A — атомная масса в граммах. Если, например, принять $A = 20$, $v = 2\cdot10^5$ *см/сек* (обычное значение для скорости звука в кристаллах), $T = 300°$ K, то найдём $kT/mv^2 \sim$ $\sim 0{,}03$. Физическая причина неэффективности прямого процесса состоит в том, что вклад в релаксацию дают только те фононы, которые имеют частоту, близкую ω_0, а соответствующая спектральная плотность тепловой энергии, пропорциональная $\sigma(\omega_0)$, очень мала.

Рамановский процесс. Среди двухфононных процессов, отвечающих члену F_2W^2, рассмотрим только рамановский процесс, т. е. поглощение одного фонона и испускание другого. Этот процесс преобладает над испусканием или поглощением двух фононов. В рамановском процессе частоты ω и ω' обоих участвующих фононов удовлетворяют условию $\omega - \omega' = \omega_0$, а ω может принимать все значения от ω_0 до Ω. С другой стороны, условие $\omega + \omega' = \omega_0$ ограничивает процесс испускания и поглощения двух фононов очень малой частью фононного спектра.

Матричный элемент для перехода, когда существует n фононов, таких же, как испущенный, и n', таких, как поглощённый, имеет следующий порядок:

$$Y \sim \hbar F_2\,\frac{\omega}{v}\,\frac{\omega'}{v}\sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2M\omega}\,\frac{n'\hbar}{2M\omega'}}. \tag{IX.84}$$

Для заданной частоты первого фонона ω вероятность перехода определяется выражением

$$\frac{2\pi}{\hbar}|Y|^2\varrho(E) = \frac{2\pi}{\hbar}|Y|^2\,\frac{\sigma(\omega')}{\hbar}, \tag{IX.85}$$

где частота ω' второго фонона определяется соотношением $\omega' = \omega - \omega_0$. Чтобы получить полную вероятность перехода, необходимо просуммировать выражение (IX.85) по всем возможным частотам ω первого фонона. Иными словами, (IX.85) должно быть умножено на $\sigma(\omega)\,d\omega$ и проинтегрировано по ω.

Разность $\omega - \omega' = \omega_0$ много меньше, чем ω или ω', поэтому при интегрировании всюду можно считать $\omega' = \omega$, за исключением малой части фононного спектра. Если числа заполнения n и $n' \approx n$ заменить их равновесными значениями (IX.76), то мы получим

$$P_2 \approx \frac{2\pi}{\hbar} \int \sigma(\omega) \hbar^2 F_2^2 \, \frac{\omega^4}{v^4} \, \frac{n(n+1)}{4M^2\omega^2} \, \hbar^2 \, \frac{\sigma(\omega)}{\hbar} \, d\omega \approx \\ \approx \frac{81\pi}{2} \left(\frac{F_2\hbar}{mv^2}\right)^2 \int\limits_0^{\Omega} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{\left(e^{\hbar\omega/kT} - 1\right)^2} \, \frac{\omega^6}{\Omega^6} \, d\omega. \tag{IX.86}$$

В приближении высоких температур, когда $kT \gg \hbar\Omega$, представив $e^{\hbar\omega/kT}$ в виде разложения $1 + \hbar\omega/kT$, получим

$$P_2 \approx \frac{81\pi}{10} \left(\frac{kT}{mv^2}\right)^2 \frac{F_2^2}{\Omega} \approx \frac{81\pi}{10} \left(\frac{\hbar F_2}{mv^2}\right)^2 \Omega \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \approx \\ \approx \frac{81\pi}{10} \left(\frac{F_2}{\Omega}\right)^2 \left(\frac{k\Theta}{mv^2}\right)^2 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \Omega. \tag{IX.87}$$

На практике (IX.87) оказывается уже достаточно хорошим приближением для $T \approx \Theta$.

В случае низких температур, введя переменную $\hbar\omega/kT = x$, формулу (IX.86) можно записать в форме

$$P_2 \approx \frac{81\pi}{2} \left(\frac{F_2\hbar}{mv^2}\right)^2 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^7 \Omega \int\limits_0^X \frac{x^6 e^x \, dx}{(e^x - 1)^2}, \tag{IX.88}$$

где

$$X = \frac{\hbar\Omega}{kT} = \frac{\Theta}{T}.$$

Для $T \ll \Theta$ интеграл сводится к предельному значению

$$\int\limits_0^{\infty} \frac{x^6 e^x \, dx}{(e^x - 1)^2}$$

и скорость релаксации зависит от температуры как T^7. Отметим, что интеграл $\int\limits_0^X$ сходится очень медленно и поэтому закон T^7 применим только, когда $T/\Theta \ll 0{,}02$.

Характерными особенностями рамановского процесса являются независимость скорости релаксации от частоты спинового резонанса ω_0 и зависимость от температуры вида T^2 для $T \geqslant \Theta$ и T^7 для $T \ll \Theta$.

Если сравнить скорость релаксации P_2, определяемую (IX.87), со скоростью прямого процесса, определяемой (IX.83), то, предполагая $F_1 \approx F_2$, получим

$$\frac{P_2}{P_1} \sim \frac{kT}{mv^2} \left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^2, \tag{IX.89}$$

т. е., согласно нашим оценкам для kT/mv^2 и ω_0, очень большое число. Причина такой относительно большой роли рамановского процесса, как указывалось выше, заключается в том, что в нём участвуют все фононы спектра.

Естественно возникает вопрос, не дают ли члены высшего порядка, такие, как F_3W^3 в выражении (IX.78), сравнимого или даже большего вклада в скорость релаксации. Действительно, все члены разложения по степеням W оказываются существенными. Введение в процесс дополнительного фонона приводит к дополнительному множителю, равному квадрату матричного элемента, умноженному на $\sigma(\omega)\,d\omega$ и проинтегрированному по ω. Этот дополнительный множитель в выражении для вероятности перехода имеет порядок

$$Z \sim \int \frac{9N\omega^2}{\Omega^3}\left(\frac{\omega}{v}\sqrt{\frac{n\hbar}{M\omega}}\right)^2 d\omega. \tag{IX.90}$$

Полагая $n \sim kT/\hbar\omega$, находим $Z \sim kT/mv^2$, что, как было показано ранее, заметно меньше единицы.

Следует чётко представлять себе, что как прямой, так и рамановский процессы являются процессами *первого* порядка (в смысле теории возмущений) для возмущающих гамильтонианов $\hbar AF_1W$ и $\hbar AF_2W^2$ соответственно.

В [43] предполагалось, что вклады второго порядка в скорость релаксации могут возникать благодаря интерференции между спин-решёточным членом $\hbar AF_1W$ и ангармоническим членом G_3W^3 в выражении для решёточной энергии, ответственным за теплопроводность. Типичный матричный элемент для такого процесса имеет форму

$$Y = \frac{\langle m\varphi|\hbar AF_1W|m'\varphi'\rangle\langle m'\varphi'|GW^3|m'\varphi''\rangle}{E_{m\varphi} - E_{m'\varphi'}}, \tag{IX.91}$$

где $|m\rangle$ — спиновое состояние, а $|\varphi\rangle$ — состояние решётки. Состояние $|\varphi'\rangle$ должно отличаться от $|\varphi\rangle$ на один фонон, а $|\varphi''\rangle$ должно отличаться от $|\varphi'\rangle$ на три фонона, испущенных либо поглощённых.

Например, $|\varphi\rangle$ может быть определено числами $|n_1, n_2, n_3, n_4\rangle$ четырёх фононов (среди всех других), $|\varphi'\rangle$ — числами $|n_1+1, n_2, n_3, n_4\rangle$ и $|\varphi''\rangle$ — числами $|n_1+1, n_2 - 1, n_3+1, n_4-1\rangle$. Разность энергии $E_{m\varphi} - E_{m'\varphi'}$ равна $\hbar(\omega_0+\omega_1)$. Закон сохранения энергии требует

$$\omega_2 + \omega_4 = \omega_1 + \omega_3 + \omega_0.$$

Вероятность перехода имеет порядок

$$P \sim \frac{2\pi}{\hbar}\int \sigma(\omega_1)\sigma(\omega_2)\sigma(\omega_3)\frac{\sigma(\omega_4)}{\hbar}|Y|^2\,d\omega_1\,d\omega_2\,d\omega_3.$$

В области высоких температур, когда $\hbar\omega/kT \ll 1$, вычисление приводит к выражению

$$P \sim \Omega\left(\frac{G_3\hbar F_1}{m^2v^4}\right)^2\left(\frac{T}{\Theta}\right)^4. \tag{IX.92}$$

С другой стороны, грубая оценка даёт $G_3 \sim G_2 \sim mv^2$, так что (IX.92) может быть переписано в виде

$$P \sim \Omega\left(\frac{\hbar F_1}{mv^2}\right)^2\left(\frac{T}{\Theta}\right)^4.$$

Последняя величина, возможно, имеет тот же порядок, что и (IX.87), а при температурах выше дебаевской — даже больший.

Интерференция между членами высшего порядка в спин-решёточном взаимодействии $\hbar A F_m W^m$ или в решёточной энергии $G_m W^m$, как можно видеть, приводит к меньшим вкладам.

Ввиду исключительной грубости оценки (IX.92) интересно было бы исследовать температурную зависимость экспериментальной скорости релаксации с тем, чтобы выяснить, имеет ли какое-либо значение интерференционный член, который не рассматривался другими авторами (см. § 11, б; [28]).

§ 11. МАГНИТНАЯ И КВАДРУПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ СПИН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

а. Магнитная релаксация

Магнитное спин-спиновое взаимодействие, описываемое, например, (IX.79), содержит члены, пропорциональные $I_z^1 I_\pm^2$ или $I_\pm^1 I_\pm^2$, которые имеют отличные от нуля матричные элементы и могут приводить к переходам между различными спиновыми состояниями. Разложение (IX.79), аналогичное (IX.78), приводит к постоянным взаимодействия F_1, $F_2 \sim \gamma_1 \gamma_2 \hbar r^{-3}$. Принимая $r \sim 2$ Å и $\gamma_1 = \gamma_2 = 2\pi \cdot 4{,}2 \cdot 10^3$ (протоны), находим, что $F_1 \sim F_2 \sim 2\pi \cdot 10^4$ *рад/сек.* Для прямого процесса вероятность P_1, определённая (IX.83), для ранее принятых значений $\Omega = 2\pi \cdot 10^{13}$ *рад/сек*, $\omega_0 = 2\pi \cdot 10^7$ *рад/сек*, $k\Theta/mv^2 = 0{,}03$ приводится к выражению

$$P_1 \sim 5 \cdot 10^{-17} \left(\frac{T}{\Theta}\right) \textit{сек}^{-1}, \qquad \text{(IX.93)}$$

которое представляет только академический интерес.

Однако если спины принадлежат электронам, а не ядрам, как предполагалось при первом детальном исследовании обсуждаемой задачи [29], то из (IX.83) следует, что P_1 увеличивается на множитель $(\gamma_e/\gamma_n)^6$, который имеет порядок 10^{18} или больше. Поскольку P_1 порядка $10^2(T/\Theta)$, то эта вероятность оказывается измеримой величиной.

Для рамановского процесса при тех же значениях параметров, согласно (IX.87), находим

$$P_2 \approx 1{,}5 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \textit{сек}^{-1}, \qquad \text{(IX.94)}$$

что значительно меньше любого наблюдаемого времени релаксации.

Вследствие малой величины эффектов, обусловленных ядерными спин-спиновыми взаимодействиями, заслуживают внимания другие механизмы ядерной релаксации, например спин-орбитальное взаимодействие, существование которого предполагалось некоторыми авторами [13].

На ядра, движущиеся в электрическом поле $\mathbf{E}$ со скоростью $\dot{\mathbf{u}}$, действует магнитное поле

$$\mathbf{H} = \left[\frac{\dot{\mathbf{u}}}{c} \times \mathbf{E}\right] = \frac{m}{ec}\left[\dot{\mathbf{u}} \times \ddot{\mathbf{u}}\right];$$

дополнительный гамильтониан взаимодействия имеет вид $\mathscr{H} = -\gamma\hbar(\mathbf{H} \cdot \mathbf{I})$. Последнее выражение билинейно относительно фононных операторов q и может приводить к релаксации, обусловленной рамановским эффектом. Матричные элементы имеют порядок

$$Y \sim \langle n, n'|\mathscr{H}|n+1, n'-1\rangle \sim \gamma\hbar\omega^3 \frac{m}{ec} \frac{\hbar}{2M\omega} \sqrt{(n+1)n'}.$$

Соответствующая им вероятность перехода получается после вычислений, аналогичных тем, которые привели ранее к (IX.86), и имеет порядок

$$P \sim \frac{2\pi}{\hbar} \int \sigma(\omega) |Y|^2 \frac{\sigma(\omega)}{\hbar} d\omega \sim \frac{81\pi}{14} \Omega \left(\frac{\gamma kT}{ec} \right)^2 .$$

Принимая $\gamma \sim 2\pi \cdot 4{,}2 \cdot 10^4$ *рад/сек*, $\Omega \approx 2\pi \cdot 10^{13}$ *рад/сек*, найдём

$$P \sim 10^{-11} T^2 \ \textit{сек}^{-1},$$

что по порядку величины сравнимо с вкладом спин-спинового взаимодействия в рамановский процесс.

Итак, вклад магнитного ядерного спин-фононного взаимодействия в механизм релаксации пренебрежимо мал.

б. Квадрупольная релаксация

Хотя существуют убедительные основания считать, что в достаточно чистых ионных кристаллах взаимодействие колебаний решётки с квадрупольным моментом ядра может служить основным механизмом релаксации ядерных спинов $I > 1/2$, однако к настоящему времени проведено только небольшое количество измерений времён ядерной релаксации и ещё меньшее число тщательных исследований температурной зависимости T_1 [28].

Интерпретация данных, полученных из экспериментов по насыщению в кубических кристаллах, сильно усложняется благодаря существованию дефектов в кристаллах, которые, как показано в гл. VII, затрудняют выделение резонансной линии из наблюдаемой кривой. Решающий эксперимент, демонстрирующий существование квадрупольной релаксации, был выполнен в своё время на монокристалле $NaNO_3$, в котором благодаря некубической симметрии поля, создаваемого окружением ядер Na^{23} (спин $3/2$), частоты трёх переходов $3/2 \to 1/2$, $1/2 \to -1/2$, $-1/2 \to -3/2$ оказываются слегка различными и спектр состоит из трёх линий [30]. В этом эксперименте можно было насытить одну из линий, тогда другие две наблюдались одновременно в слабом радиочастотном поле, которое мало изменяет населённости.

Предположим теперь, что имеет место чисто магнитная релаксация и, следовательно, релаксационные переходы с $|\Delta m| = 2$ отсутствуют. Легко показать, что насыщение любой из линий не может влиять на интенсивности других.

Предположим вначале, что переход $-3/2 \to -1/2$ насыщается сильным радиочастотным полем, и введём населённости $n_{3/2}, \ldots, n_{-3/2}$ четырёх уровней, а также величины $n'_{3/2} = n_{3/2} - (n_{3/2})_0$, которые представляют собой отклонения населённостей от их равновесных значений. Эти величины удовлетворяют очевидному соотношению

$$n'_{3/2} + n'_{1/2} + n'_{nf12} + n'_{-3/2} = 0. \tag{IX.95}$$

Уравнения для скоростей изменения населённостей

$$\frac{dn_{3/2}}{dt} = \frac{dn'_{3/2}}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{dn_{1/2}}{dt} = \frac{dn'_{1/2}}{dt},$$

в которых не учитываются переходы под действием радиочастотного поля, имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dn'_{3/2}}{dt} &= -W_1(n'_{3/2} - n'_{1/2}), \\ \frac{dn'_{1/2}}{dt} &= -W_1(n'_{1/2} - n'_{3/2}) - W_2(n'_{1/2} - n'_{-1/2}). \end{aligned} \tag{IX.96}$$

В условиях равновесия из первого уравнения (IX.96) следует, что $n'_{3/2} = n'_{1/2}$, тогда второе приводит к $n'_{1/2} = n'_{-1/2}$. Следовательно, интенсивности центральной линии $1/2 \to -1/2$ и второй побочной линии $3/2 \to 1/2$, соответственно пропорциональные $n_{1/2} - n_{-1/2}$ и $n_{3/2} - n_{1/2}$, такие же, как и в отсутствие насыщающего поля. Если насыщается центральная линия $1/2 \to -1/2$, то первое уравнение (IX.96) ещё справедливо и приводит к $n'_{3/2} = n'_{1/2}$. Таким образом, интенсивность побочных линий не зависит от насыщения центральной линии.

Рассмотрим теперь квадрупольную релаксацию и насыщение перехода $-3/2 \to \to -1/2$. Скорости изменения населённостей в этом случае определяются уравнениями

$$\begin{aligned}
\frac{dn'_{3/2}}{dt} &= -W_1(n'_{3/2} - n'_{1/2}) - W_2(n'_{3/2} - n'_{-1/2}),\\
\frac{dn'_{1/2}}{dt} &= -W_1(n'_{1/2} - n'_{3/2}) - W_2(n'_{1/2} - n'_{-3/2}),\\
\frac{dn'_{-1/2}}{dt} &= -W_1(n'_{-1/2} - n'_{-3/2}) - W_2(n'_{-1/2} - n'_{3/2}) - V(n_{-1/2} - n_{-3/2}),\\
\frac{dn'_{-3/2}}{dt} &= -W_1(n'_{-3/2} - n'_{-1/2}) - W_2(n'_{-3/2} - n'_{1/2}) - V(n_{-3/2} - n_{-1/2}),
\end{aligned} \qquad \text{(IX.97)}$$

где W_1 и W_2 — вероятности релаксационных переходов соответственно с $|\Delta m| = 1$ и $|\Delta m| = 2$, а V — вероятность перехода, индуцированного радиочастотным полем. Обозначим отношение W_2/W_1 через x. Равновесные населённости $(n_{3/2})_0, \ldots, (n_{-3/2})_0$ принадлежат эквидистантным уровням (если пренебрегать малыми квадрупольными расщеплениями уровней). Обозначим через λ разность

$$\lambda = (n_{3/2})_0 - (n_{1/2})_0 = (n_{1/2})_0 - (n_{-1/2})_0 = (n_{-1/2})_0 - (n_{-3/2})_0.$$

Заметим, что квадрупольного индуцированного перехода $1/2 \to -1/2$ не существует, так как соответствующий матричный элемент $\langle +1/2|I_zI_+ + I_+I_z|-1/2\rangle$ равен нулю.

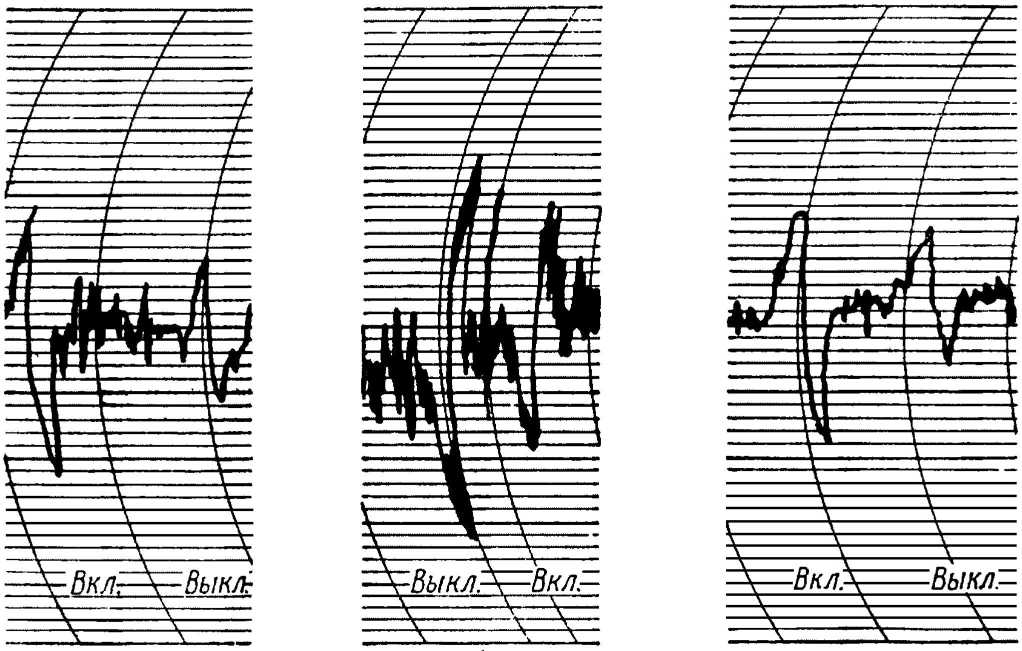
Складывая первые два уравнения (IX.97) при условиях равновесия, получаем $n'_{3/2} + n'_{1/2} = n'_{-1/2} + n'_{-3/2}$ или, с учётом (IX.95), $n'_{3/2} + n'_{1/2} = 0$. При полном насыщении перехода $-3/2 \to -1/2$ ($V \to \infty$) получаем

$$n_{-3/2} - n_{-1/2} = 0 \qquad \text{или} \qquad n'_{-3/2} - n'_{-1/2} = \lambda. \qquad \text{(IX.98)}$$

Из (IX.98) и первого уравнения (IX.97) сразу находим

$$\begin{aligned}
n_{3/2} - n_{1/2} &= \frac{2\lambda}{2+x} = \frac{2}{2+x}\left[(n_{3/2})_0 - (n_{1/2})_0\right],\\
n_{1/2} - n_{-1/2} &= \lambda\left(\frac{3}{2} + \frac{x}{2(2+x)}\right) = \left(\frac{3}{2} + \frac{x}{2(2+x)}\right)\left[(n_{1/2})_0 - (n_{-1/2})_0\right].
\end{aligned} \qquad \text{(IX.99)}$$

При наличии квадрупольной релаксации насыщение одной побочной линии уменьшает интенсивность других побочных линий и увеличивает интенсивность центральной линии. В частности, если предположить, что $W_1 = W_2$, т. е. что $x = 1$, то интенсивность центральной линии изменится в $5/3$ раза, а интенсивность второй побочной линии — в $2/3$ раза. Как увеличение интенсивности центральной линии, так и уменьшение интенсивности второй побочной линии наблюдалось экспериментально, свидетельствуя о реальности квадрупольной релаксации. Соответствующие определённые экспериментально коэффициенты были равны приблизительно 2 и 0,6, что находится в качественном согласии с предположением $W_1 = W_2$.



Фиг. 67. Кривые, иллюстрирующие существование квадрупольной релаксации. *а* — увеличение интенсивности центральной линии Na^{23} в $NaNO_3$ при насыщении побочной линии. Это увеличение должно быть равно $5/3$, если $W_1 = W_2$; *б* — уменьшение нижней побочной линии при насыщении верхней побочной линии. Это уменьшение должно быть равно $2/3$, если $W_1 = W_2$; *в* — увеличение интенсивности побочной линии при насыщении центральной линии. Это увеличение должно быть равно $3/2$, если $W_1 = W_2$.

Если центральная линия насыщается, то вычисления, аналогичные приведённым выше, позволяют предсказать увеличение интенсивности побочных линий в

$$\frac{1+2x}{1+x} \quad \left(\text{или} \quad \frac{3}{2} \quad \text{для} \quad x = 1\right) \quad \text{раз.}$$

Наблюдалось увеличение интенсивности примерно в 1,75 раза. Хотя из эксперимента, как это видно на фиг. 67, нельзя определить x с достаточной точностью, все три экспериментальных результата приводят к значению $x = W_2/W_1$, большему единицы (примерно 1,5).

Используя выражение для гамильтониана квадрупольного взаимодействия, приведённого в гл. VI, можно показать, что предположение $W_1 = W_2$ оправдано только в том случае, если окружение ядер натрия имеет сферическую симметрию. Это условие наверняка не выполняется в случае монокристалла $NaNO_3$.

Для кубических кристаллов, в которых статическое квадрупольное взаимодействие отсутствует, условием того, что процесс релаксации $\langle I_z \rangle = {}^3\!/_2 n_{3/2} + \ldots + (-{}^3\!/_2) n_{-3/2}$ описывается одним временем релаксации, является равенство $W_1 = W_2$ (как можно видеть из системы (IX.97), если положить $V = 0$). Однако в случае кубического кристалла для описания чисто зеемановского резонанса при наличии спин-спиновых взаимодействий можно ввести спиновую температуру при любом отношении W_2/W_1. В этом случае наблюдается одно время релаксации (если дефекты кристаллической решётки не будут препятствовать переворачиваниям соседних спинов). Время релаксации определяется формулой (IX.13), где E_m — собственные значения зеема-

новского гамильтониана $\mathscr{H}_0 = -\gamma\hbar H_0 I_z$. Для спина $I = 3/2$ найдём

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{5}(W_1 + 4W_2). \tag{IX.100}$$

Теперь попытаемся вычислить время квадрупольной спин-решёточной релаксации, исходя из основных положений, изложенных в § 10. Градиент электрического поля, действующего на квадрупольный момент, разложим в ряд по степеням напряжений решётки W. Согласно очень грубой модели, градиент поля в месте расположения ядра возникает в результате действия заряда e, сосредоточенного в центре ближайшего иона, находящегося от рассматриваемого ядра на расстоянии a

$$F_0 \sim F_1 \sim F_2 \sim \frac{e^2}{\hbar}\frac{Q}{a^3}.$$

Для кубического кристалла $F_0 = 0$ благодаря тому, что вклады всех соседей компенсируют друг друга; однако при тепловом движении кубическая симметрия нарушается и ни F_1, ни F_2 не равны нулю.

Рассмотрим вначале прямой процесс. Принимая

$$\Omega = 2\pi\cdot 10^{13}\ \textit{рад/сек},\qquad \frac{k\Theta}{mv^2} \sim 0{,}03,\qquad \omega_0 = 2\pi\cdot 10^7\ \textit{рад/сек},$$
$$Q = 10^{-25}\ \textit{см}^2,\qquad a = 2\ \text{Å} = 2\cdot 10^{-8}\ \textit{см},$$

найдём

$$F_1 \sim F_2 \sim \frac{e^2 Q}{\hbar a^3} \sim 2\pi\cdot 4\cdot 10^5\ \textit{рад/сек}.$$

Тогда из (IX.83) следует

$$P_1 \sim \frac{1}{T_1} \sim 10^{-13}\left(\frac{T}{\Theta}\right)\ \textit{сек}^{-1}. \tag{IX.101}$$

При значениях параметров, использованных для оценки вероятности прямого процесса, из (IX.87) найдём

$$P_2 \sim \frac{1}{T_1} \sim 2\cdot 10^{-3}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2\ \textit{сек}^{-1}. \tag{IX.102}$$

Скорости релаксации порядка 10^2 *сек*$^{-1}$ наблюдались экспериментально при комнатной температуре для Br и J в бромидах и йодидах щелочных металлов и порядка 10^{-1} *сек*$^{-1}$ для Na^{23}.

Из оценки (IX.102) следует, что теоретические времена релаксации слишком велики. Однако оценка очень груба и необходимы более точные вычисления, чтобы показать, что времена релаксации будут в 100 раз меньше. Такие вычисления были проведены для кубической решётки на основе упрощённой модели, когда предполагалось, что внутрикристаллическое поле в месте расположения ядер создаётся одинаковыми точечными зарядами, расположенными в ближайших соседних узлах решётки [31]. Принцип вычисления аналогичен рассмотренному в § 10, однако в работе [31] обращено внимание на численные коэффициенты, угловую зависимость, на то, что длина звуковой волны может быть сравнима с постоянной решётки и т. д. Например, значение $T_1 \sim 4\cdot 10^4$ *сек* для J^{127} в KJ отличается от экспериментального значения 0,04 *сек* в 10^6 раз. Отношение $x = W_2/W_1$ также вычисляется и показывается, что

при повороте внешнего поля от направления [001] к направлению [111] x изменяется между 1,43 и 0,82. Было бы интересно оценить это отношение для гексагональной структуры (например, $NaNO_3$), т. е. когда использованный в работе [30] двухчастотный метод позволяет произвести точное измерение W_2/W_1.

С другой стороны, при кубическом окружении времена релаксации T_1, вычисленные по формуле (IX.13) из значений W_1 и W_2, приведённых в [31], оказываются изотропными и зависят от ядерного спина I через множитель

$$f(I) = \frac{2I+3}{I^2(2I-1)},$$

как и в случае жидкости (см. (VIII.137)) [28]. Эта зависимость была проверена путём тщательных измерений отношений времён релаксации Sb^{123} ($I = 7/2$) и Sb^{121} ($I = 5/2$) в AlSb и Rb^{85} ($I = 5/2$) и Rb^{87} ($I = 3/2$) в RbCl [28].

Для Sb теория даёт

$$\frac{T_1(\mathrm{Sb}^{121})}{T_1(\mathrm{Sb}^{123})} = \left[\frac{Q(\mathrm{Sb}^{123})}{Q(\mathrm{Sb}^{121})}\right]^2 \frac{f(7/2)}{f(5/2)} = 1{,}63 \cdot 0{,}425 = 0{,}69.$$

Экспериментальное значение этого отношения в AlSb равно 0,75±0,10. Для Rb теория даёт

$$\frac{T_1(\mathrm{Rb}^{87})}{T_1(\mathrm{Rb}^{85})} = \left[\frac{Q(\mathrm{Rb}^{85})}{Q(\mathrm{Rb}^{87})}\right]^2 \frac{f(5/2)}{f(3/2)} = 4{,}28 \cdot 0{,}24 = 1{,}027.$$

Экспериментальное значение этого отношения в RbCl равно $1{,}23 \pm 0{,}40$.

Температурная зависимость времени релаксации T_1 для J^{123} в KJ изучалась между 77 и 800° K. Оказалось, что она находится в очень хорошем согласии с законом $T_1 \sim T^{-2}$, ожидаемом для рамановского процесса. Вклад процессов высшего порядка, которые должны привести к зависимости $T_1 \sim T^{-4}$, по-видимому, экспериментом не подтверждается [13].

То обстоятельство, что теоретически вычисленные на основе модели точечных зарядов времена релаксации оказываются слишком большими, не вызывает удивления. В гл. VI было показано, что если заряд e находится вне сферического иона, то действующий на ядро градиент $3e/a^3$ больше внешнего градиента; в случае тяжёлых ионов оценка свидетельствует, что он больше примерно в 100 раз. Такое увеличение градиента, обусловленное поляризацией или искажением электронных оболочек иона внешним зарядом, в гл. VI было учтено коэффициентом $(1+\gamma)$. Вычисленные времена релаксации должны быть уменьшены на коэффициент порядка $(1+\gamma)^2$. Однако поскольку при этом расхождение в некоторых случаях ещё достигает порядка 10^6, то оно не может быть связано с коэффициентом $(1+\gamma)^2$.

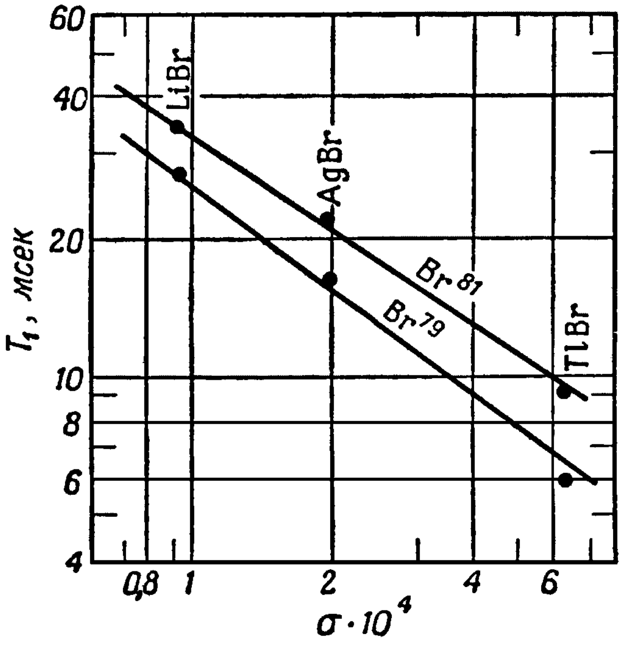
Ионная модель также не даёт возможности согласовать результаты в хлориде натрия, где

$$Q(\mathrm{Cl}^{35}) \sim 0{,}8 \cdot 10^{-25}\ \textit{см}^2, \qquad Q(\mathrm{Na}^{23}) \sim 1 \cdot 10^{-25}\ \textit{см}^2$$

и

$$T_1(\mathrm{Cl}) \approx T_1(\mathrm{Na}) \approx 10\ \textit{сек}.$$

Эти значения расходятся с вычисленными для хлора, где $(1+\gamma) \sim 55$, и для натрия, где $(1+\gamma) \sim 5$, которые, согласно изложенным выше соображениям, должны привести к отношению их скоростей релаксации, равному приблизительно ста.



Фиг. 68. Зависимость T_1 от химического сдвига брома в LiBr, AgBr, TlBr.

Предпринимались попытки объяснить это обстоятельство другим путём, основываясь на том, что по крайней мере для некоторых ионных кристаллов важное значение имеет ковалентный характер связи [32].

Рассмотрим отрицательный ион, например Br^-, и расположенный рядом положительный ион, например K^+. В случае чисто ионной структуры оба иона имеют замкнутые электронные оболочки. В гипотетическом случае чистой ковалентной структуры один электрон с p-оболочки атома брома локализуется у соседнего атома калия. Остающаяся в p-оболочке дырка создаёт очень большой градиент поля в месте расположения ядра, пропорциональный $\langle r^{-3} \rangle$; он на несколько порядков больше, чем a^{-3}.

Хотя в действительной структуре относительный вклад λ ковалентной структуры мал, градиент, пропорциональный $\lambda \langle r^{-3} \rangle$, ещё весьма велик. Кроме того, для релаксационного процесса существенно не равновесное значение градиента (который в случае кубической симметрии при суммировании по всем соседям должен обращаться в нуль), а его зависимость от малых относительных смещений соседних атомов. Есть основания считать, что степень ковалентности λ очень чувствительна к изменению межатомного расстояния. Это обстоятельство приводит к увеличению роли ковалентной структуры в механизме релаксации. В подтверждение гипотезы о том, что частично ковалентная структура играет важную роль в релаксационных процессах, можно указать на наличие интересной корреляции между измеренным временем релаксации и измеренным значением химического сдвига. Фиг. 68 иллюстрирует найденную в работе [33] корреляцию между временем релаксации брома, измеренным в различных бромидах, и химическим сдвигом (по отношению к водному раствору NaBr). Напомним, что величина химического сдвига σ, определяемая как относительное изменение $(1 - \sigma)$ ядерной резонансной частоты, представляет собой сумму диамагнитной части σ_d, которая всегда положительна, и парамагнитной части σ_p, которая равна нулю для замкнутых электронных оболочек, как это имеет место в случае ионной структуры. Более коротким временам релаксации соответствуют большие отрицательные сдвиги; это свидетельствует о растущем влиянии ковалентной структуры на каждую из упомянутых двух величин.

В работе [32] при вычислении времён релаксации степень ковалентности λ опреде-

лялась из данных по химическому сдвигу, а её зависимость от межатомного расстояния R принималась в форме $\exp(-R/\varrho)$, которая, согласно теории ионных кристаллов Борна и Майер, описывает изменение потенциала отталкивания между ионами. Времена релаксации, обусловленной рамановским процессом, вычисленные, исходя из упомянутых данных, методом, аналогичным изложенному в [31], превышают экспериментальные значения от 3 до 10 раз.

§ 12. УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Исключительная малость скорости релаксационного перехода, обусловленного прямым процессом, была объяснена ранее тем, что при спиновых резонансных частотах ω_0 фононный спектр имеет пренебрежимо малую плотность энергии. Рассмотрим, например, кристаллический образец с массой, равной атомной массе M_0, содержащий $N_0 = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов, и вычислим тепловую энергию W, приходящуюся на интервал 10 *кГц* (типичная ширина линии ядерного магнитного резонанса) в окрестности частоты 10 *МГц*:

$$W = \sigma(\omega_0)\Delta\omega\overline{n}\hbar\omega_0,$$

где

$$\sigma(\omega) = \frac{9N_0\omega^2}{\Omega^3}, \quad \omega_0 = 2\pi \cdot 10^7 \textit{ рад/сек}, \quad \Delta\omega = 2\pi \cdot 10^4 \textit{ рад/сек}, \quad \overline{n} = \frac{kT}{\hbar\omega_0},$$

т. е.

$$W = 9N_0kT\left(\frac{\omega_0}{\Omega}\right)^2\frac{\Delta\omega}{\Omega}.$$

Полагая $N_0k = R = 8{,}4 \cdot 10^7$ *эрг/град·моль* и принимая

$$\Omega = 2\pi \cdot 10^{13} \textit{ рад/сек},$$

найдём

$$W = 7{,}5 \cdot 10^{-13}T \textit{ эрг}.$$

Хорошо известно, что в кристалле можно возбудить ультразвуковые колебания, при которых в очень узком диапазоне частот концентрируется заметная энергия. Рассмотрим, например, энергию U монохроматического ультразвукового колебания частоты 10 *МГц* и амплитуды $b = 2$ Å (что легко реализовать на практике). Эта энергия имеет порядок $M\omega^2b^2$. Принимая $M = 20$ *г* (тот же образец, что и выше), находим $U \sim 30$ *эрг*. Для оценки скорости переходов, которую может обеспечить эта энергия, между двумя уровнями системы ядерных спинов, имеющих ширину 10 *кГц*, умножим скорости релаксации для прямого процесса (IX.93) или (IX.101) на отношение U/W ультразвуковой энергии к тепловой энергии, которая приходится на рассматриваемый интервал частот. Из (IX.93) для вероятности магнитного перехода найдём величину порядка

$$5 \cdot 10^{-17}\frac{T}{\Theta}\frac{30}{7{,}5 \cdot 10^{-13}T} \approx \frac{2 \cdot 10^{-3}}{\Theta} \sim 10^{-5} \textit{ сек}^{-1}.$$

Аналогичным образом (IX.101) приводит к вероятности квадрупольного перехода $\sim 0{,}02$ *сек*$^{-1}$.

Вероятности ультразвуковых переходов вычислены здесь таким косвенным путём с целью показать, что в этом случае механизм релаксации по существу такой же, как и у прямых тепловых процессов. Единственное различие состоит в величине спектральной плотности при спиновой частоте ω_0.

Порядок величины вероятностей магнитных или электрических ультразвуковых переходов может быть легко оценён непосредственно. Рассмотрим два ядерных спина (протона), разделённых расстоянием $a \sim 2$ Å. Колебания ядерных спинов амплитуды b при частоте ω и с длиной волны $\lambda = 2\pi v/\omega$ вызывают изменения относительного расстояния ядер $d \sim 2\pi(a/\lambda)b$. Тогда локальное поле $\sim\gamma\hbar/a^3$, создаваемое одним спином в месте расположения другого, будет иметь осциллирующую составляющую с амплитудой

$$H_1 \sim \frac{\gamma\hbar}{a^3}\frac{d}{a} \sim \frac{\gamma\hbar}{a^3}\frac{2\pi b}{\lambda}.$$

Вероятность перехода, индуцированного этим полем, равна $P_1 \sim (\gamma H_1)^2/\Delta\omega$, где $\Delta\omega$ — ширина линии. При

$$\gamma \sim 2\pi \cdot 4{,}2 \cdot 10^3 \textit{ эрг/эрстед} \text{ (протоны)}, \qquad a = b = 2 \cdot 10^{-8} \textit{ см},$$
$$v = 2 \cdot 10^5 \textit{ см/сек}, \qquad \omega = 2\pi \cdot 10^7 \textit{ рад/сек}$$

непосредственно находим

$$P_1 \sim 5 \cdot 10^{-6} \textit{ сек}^{-1},$$

т. е. величину того же порядка, что и ранее. Аналогичные вычисления легко проделать и для электрического квадрупольного перехода.

а. Квадрупольные переходы

В § 11 было показано, что вычисление вероятностей квадрупольных переходов, обусловленных рамановским процессом, при использовании модели точечных зарядов приводит к большой недооценке этих вероятностей. Разумно считать, что тот же вывод относится и к прямым процессам и что действительные скорости квадрупольных ультразвуковых переходов могли бы быть много больше, чем оценённый выше порядок их величины 0,02 *сек*$^{-1}$. Поэтому они должны преобладать над скоростями квадрупольной тепловой релаксации, обусловленной рамановским процессом. Это заключение действительно подтверждается экспериментально.

Определение вероятностей ультразвуковых переходов в принципе может быть основано на прямом измерении поглощения ультразвуковой энергии образцом, которое приводит к появлению дополнительной нагрузки на ультразвуковой генератор, когда выполняются резонансные условия. До сих пор известен только один эксперимент такого рода [34]. В монокристалле InSb, в котором статическое квадрупольное расщепление In^{115} (спин $9/2$) отсутствует благодаря кубической симметрии окружения, создавались ультразвуковые колебания на ларморовской частоте In^{115}, а также на удвоенной ларморовской частоте (переходы $|\Delta m| = 2$). Соответствующие изменения Q (добротности, а не квадрупольного момента!) образца приводили к наблюдаемому изменению электрического импеданса кварцевого преобразователя. Такой метод детектирования может в будущем представить интерес для обнаружения ядерного резонанса в металлах, ибо проникновение акустических волн в образец не затрудняется скин-эффектом.

Все другие эксперименты, известные в настоящее время, основаны на ультразвуковом насыщении ядерного резонанса, приводящем к изменению ядерной намагниченности, которая затем измеряется соответствующими магнитными резонансными

методами. В первом эксперименте [35] существование ядерных электрических квадрупольных переходов, вызываемых акустическими колебаниями, было продемонстрировано путём насыщения резонанса Cl^{35} в $NaClO_3$ при отсутствии внешнего магнитного поля на частоте 30,57 *МГц*. В более поздних экспериментах [36–38] акустические переходы индуцировались между ядерными зеемановскими уровнями в ионных кубических кристаллах, в которых отсутствует статическое квадрупольное взаимодействие (за исключением кристаллов, имеющих дефекты). Хотя интенсивности электрических квадрупольных переходов $|\Delta m| = 1$ и $|\Delta m| = 2$ сравнимы между собой, акустическая частота всегда выбирается равной удвоенной ларморовской частоте с тем, чтобы была уверенность, что переход $|\Delta m| = 2$ является электрическим квадрупольным, а не магнитным дипольным переходом.

В гл. V показано для спинов $I = 3/2$ (этот результат легко обобщается на большие значения спинов), что если ядерные спиновые уровни эквидистантны, то спин-спиновые взаимодействия приводят к такому распределению их населённостей, которое описывается спиновой температурой. При этих условиях возбуждаемые извне переходы $|\Delta m| = 2$ с вероятностью в единицу времени W уменьшают поляризацию до следующего установившегося значения:

$$\langle I_z \rangle = \frac{I_0}{1 + 8WT_1/5}. \qquad \text{(IX.103)}$$

Измерение $\langle I_z \rangle$ сразу после ультразвукового насыщения даёт возможность определить W. Вероятность перехода W может быть вычислена точно, если, кроме ядерного квадрупольного момента, известны амплитуды изменения δV_{ij} градиента электрического поля в месте расположения ядер, обусловленного ультразвуковыми колебаниями. Теоретическая трудность состоит в том, что, как уже неоднократно отмечалось, связь между δV_{ij} и напряжениями W_{ik}, обусловленными ультразвуковыми колебаниями, *не может быть* получена из модели точечных зарядов.

Ультразвуковые эксперименты могут позволить определить составляющие тензора четвёртого ранга S, связывающего изменения δV_{ij} и напряжения W_{kl}

$$\delta V_{ij} = \sum_{k,l} S_{ij,kl} W_{kl}. \qquad \text{(IX.104)}$$

Введение коэффициента поляризации $(1 + \gamma)$ соответствует предположению о том, что если $S'_{ij,kl}$ — тензор, вычисленный на основании модели точечных зарядов, то реальный тензор S отличается от S' постоянным множителем

$$S_{ij,kl} = (1 + \gamma) S'_{ij,kl}. \qquad \text{(IX.105)}$$

Экспериментальное определение тензора S или при наличии упрощающего предположения (IX.105) постоянной γ требует знания напряжений W, т. е. амплитуды, длины волны и поляризации ультразвуковых колебаний. Существует ряд методов для определения по крайней мере амплитуды колебаний.

В эксперименте [36], выполненном на Na^{23} в NaCl, эта амплитуда была вычислена из значения акустической энергии U, запасённой образцом. Последняя, будучи связанной с мощностью P, рассеиваемой в образце, посредством соотношения

$$P = \frac{U}{T_ф},$$

где постоянная $T_ф$ — время релаксации фононов или время затухания ультразвукового возбуждения с частотой ω, определяется независимо. К значению $(1 + \gamma) \sim 1$,

полученному для Na^{23}, нужно относиться с осторожностью вследствие грубых приближений, сделанных при вычислении.

В эксперименте [37], выполненном на NaJ, производилось ультразвуковое насыщение резонанса обоих спинов. Попыток вычислить абсолютные значения $\gamma(J^{127})$ (спин 5/2) и $\gamma(Na^{23})$ (спин 3/2) не было предпринято, поскольку это требовало знания амплитуды акустических колебаний. Однако из сравнения поведения величин $\gamma(J^{127})$ и $\gamma(Na^{23})$ при насыщении было определено отношение $\gamma(J^{127})/\gamma(Na^{23})$, которое оказалось равным 10,9, что находится в качественном согласии со значением 28, ожидаемым из теоретической оценки поляризационных эффектов. К сожалению, интерпретация экспериментальных результатов, на которых основывается оценка $\gamma(J^{127})/\gamma(Na^{23})$, производится весьма неточно вследствие значительного расширения линий, соответствующих переходам $|\Delta m| = 2$ для J^{127}. Расширение вызвано дефектами кристалла. Спиновая диффузия частично затрудняется неэквидистантностью зеемановских уровней J^{127}, вызванной дефектами, и эффект ультразвукового насыщения при этих условиях трудно предсказать.

В эксперименте [38] была сделана попытка возбудить строго определённый тип колебаний в цилиндрическом стержне, вырезанном из монокристалла NaCl. Амплитуда акустических колебаний определялась путём тщательных измерений положения конца стержня. Наблюдалось ультразвуковое насыщение Na^{23} и Cl^{35}. Основные выводы, полученные в работе [38], состоят в том, что соотношение вида (IX.105), основанное на чисто ионной модели кристалла, неприменимо, поскольку при определении осциллирующих градиентов электрического поля вблизи ядра важную роль играют ковалентные эффекты.

б. Магнитные переходы

Ультразвуковая модуляция относительного положения двух ядерных спинов может в принципе вызывать переходы между их энергетическими уровнями. Если предположить, что спины различны и им соответствуют ларморовские частоты ω и ω', то упомянутая модуляция может быть произведена на любой из частот ω, ω', $\omega + \omega'$, $\omega - \omega'$. Первые две частоты соответствуют переворачиванию одного спина, третья и четвёртая — одновременным переворачиваниям каждого спина в одном или в противоположных направлениях. Как показано выше, следует ожидать, что скорости переходов будут малы. Однако можно представить себе такие условия эксперимента, когда этот эффект можно наблюдать и получить представляющую интерес информацию. Возбуждая в кристалле LiF акустические колебания на частоте $\omega(F^{19}) \pm \omega(Li^6)$ и используя преимущества, даваемые исключительно большим временем релаксации Li^6, можно, по-видимому, создать поляризацию типа «солид-эффекта», описанную в разделе В и в работе [21].

Вообще говоря, динамическая поляризация, возникающая благодаря диполь-дипольному взаимодействию между электронным и ядерным спинами, могла бы быть получена, если было бы возможно создать ультразвуковые колебания достаточно большой интенсивности в микроволновом диапазоне. Этот эффект отличается от описанного в § 8, где одновременное переворачивание двух ядерных спинов происходило под действием сильного магнитного радиочастотного поля, вызывающего запрещённый переход. Поэтому для постоянной амплитуды радиочастотного поля, т. е. для постоянного значения запасённой энергии, вероятность перехода при увеличении резонансной частоты уменьшается, как ω^{-2}. В ультразвуковом эксперименте, при постоянном значении запасённой энергии $Mb^2\omega^2$, где b — амплитуда колебаний, относительное смещение двух ядер по отношению к равновесному расстоянию a определяется

величиной $d \approx 2\pi(a/\lambda)b \sim b\omega$ и вероятность ультразвуковых переходов не зависит от частоты.

Другая особенность гипотетического ультразвукового эксперимента состоит в том, что соответствующие вероятности переходов могут (в противоположность квадрупольным переходам) быть легко вычислены точно, если известны ультразвуковые амплитуды. Наоборот, измерение скоростей ультразвуковых магнитных переходов дало бы информацию об интенсивности колебаний, которая могла бы затем использоваться для интерпретации результатов по квадрупольным ультразвуковым переходам, наблюдавшимся в тех же кристаллах. Примером такого рода может служить фтористый литий. Приведённые соображения оказываются не справедливыми, если между ядерными спинами существуют косвенные взаимодействия через электроны, так как их зависимость от относительных положений ядерных спинов обусловливается перекрытием электронных волновых функций и не может быть выражена простым образом.

ГЛАВА X

ТЕОРИЯ ШИРИНЫ ЛИНИИ ПРИ НАЛИЧИИ ДВИЖЕНИЯ СПИНОВ

В гл. VIII и IX был дан обзор различных релаксационных процессов, способствующих переходу ядерной спиновой системы в тепловое равновесие с другими степенями свободы образца, объединёнными понятием «решётка». Эти процессы определяются различного типа движениями, такими, как, молекулярные вращения,или трансляции, движение электронов проводимости, релаксационным переворачиванием спинов парамагнитных примесей, рассматриваемых как часть «решётки», и т. д. В настоящей главе рассмотрено влияние этих движений на другую проблему ядерного магнетизма, а именно на ширину резонансных линий. За небольшими исключениями, упомянутые движения вызывают сужение резонансных линий, что привело к появлению термина «сужение благодаря движению», широко используемого при описании такого явления.

В главу включён также краткий обзор некоторых релаксационных процессов в твёрдых телах, а именно тех, которые обусловлены внутренними движениями, такими, как, заторможенное вращение молекул, крутильные колебания и трансляционная диффузия. Причина, по которой такой обзор включён в настоящую главу, а не в гл. IX, специально посвящённую релаксации в твёрдых телах, практически заключается в том, что в твёрдых телах влияние рассматриваемых движений сильнее сказывается на ширине линии, чем на времени спин-решёточной релаксации. Исследование этих обоих явлений обычно проводится одновременно. Поэтому теоретические и экспериментальные результаты изучения времён релаксации в твёрдых телах, где указанные виды движений преобладают, целесообразно изложить после, а не до изложения теории сужения за счёт движения.

А. ВВЕДЕНИЕ

Теория дипольной ширины линии в жёсткой решётке, т. е. в образце, в котором величины и ориентации векторов, описывающих относительные положения спинов, не изменяются во времени, была изложена в гл. IV. Там был сделан вывод, что предположение о гауссовой форме кривой является хорошим, хотя и не совершенным приближением и что, следовательно, её среднеквадратичная ширина, вычисленная теоретически, примерно согласуется с действительной шириной. Эта ширина, выраженная в эрстедах, была того же порядка, что и локальное поле, созданное в месте расположения спина его соседями, т. е. в большинстве практических случаев лежала в пределах 10 *эрстед.*

Для жидких и газообразных образцов, в которых существуют быстрые относительные движения спинов и где наблюдаемые ширины линий по порядку величины меньше, чем для жёсткой решётки, как предположения, так и результаты теории оказываются неприменимыми. Кроме того, в этом случае форма резонансной кривой значительно ближе к лоренцевой, чем к гауссовой. Эти особенности подлежат изучению.

Физическое объяснение причин сужения благодаря движению состоит в следующем [1]. Если спины находятся в быстром относительном движении, то локальное

поле, которое «чувствует» спин, быстро флуктуирует во времени. В результате наблюдается только его среднее значение за время, большое по сравнению с продолжительностью флуктуации, причём среднее значение меньше мгновенного значения, что приводит к сужению линии. Скорость флуктуаций локального поля может описываться временем корреляции τ_c, уже введённым в гл. VIII. При этом немедленно возникает вопрос: какие флуктуации следует считать быстрыми, или, другими словами, с какой частотой должна сравниваться частота флуктуаций $1/\tau_c$ локального поля? Существует сильный соблазн сравнить её с ларморовской частотой и считать, что если частота флуктуаций значительно больше периода ларморовской прецессии, то будет наблюдаться только среднее, сильно уменьшенное значение локального поля. Ошибка такого рассуждения становится очевидной, если воспользоваться вращающейся с ларморовской частотой системой координат. В этой системе внешнее поле отсутствует и *единственным* полем, которое «чувствует» спин, является локальное поле, которое не может быть исключено ни в какой системе координат, поскольку оно имеет различные значения для различных спинов. Таким образом, флуктуации поля должны быть быстрыми по отношению к мгновенной ларморовской прецессии в мгновенном локальном поле. Частота прецессии в мгновенном локальном поле имеет порядок ширины резонансной линии жёсткой решётки, выраженной в единицах частоты, т. е. порядок $\sqrt{\overline{\Delta\omega_0^2}}$, где $\overline{\Delta\omega_0^2}$ — второй момент линии, вычисление которого было проведено в гл. IV. Таким образом, для того чтобы движение приводило к сужению, необходимо выполнение условия

$$\sqrt{\overline{\Delta\omega_0^2}}\,\tau_c \ll 1. \tag{X.1}$$

Для нахождения действительной ширины линии $\Delta\omega$, наблюдаемой при этих условиях, можно использовать следующие интуитивные рассуждения [1]. Локальное поле является стационарной случайной функцией, среднеквадратичное значение которой не изменяется при движении и равно $\overline{\Delta\omega_0^2} = \gamma^2\overline{\Delta H^2}$. Согласно (VIII.17), $\overline{\Delta\omega_0^2}$ определяется по спектральному распределению локального поля с помощью соотношения

$$\overline{\Delta\omega_0^2} = a\int\limits_{-\infty}^{\infty} J(\omega)\,d\omega. \tag{X.2}$$

Однако этот спектр, содержавший в случае жёсткой решётки только одну равную нулю частоту, теперь распространяется на широкую область. Согласно приведённому выше рассуждению, существенную роль в уширении играют только квазиадиабатические составляющие локального поля, т. е. те, частоты которых близки к нулю (во вращающейся системе координат). Поскольку линия имеет ширину (неизвестную) $\Delta\omega$, то Фурье-компоненты локального поля с частотами, лежащими между $\pm\Delta\omega$, можно рассматривать как адиабатические и интеграл (X.2) вычислять в этом интервале частот. Тогда действительная ширина линии определяется соотношением

$$\Delta\omega^2 \approx a\int\limits_{-\Delta\omega}^{+\Delta\omega} J(\omega)\,d\omega \approx \overline{\Delta\omega_0^2}\,\frac{\int_{-\Delta\omega}^{+\Delta\omega} J(\omega)\,d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega)\,d\omega}. \tag{X.3}$$

Выше уже отмечалось, что для случайной функции с временем корреляции τ_c $J(\omega)$ приблизительно постоянно и равно $J(0)$ для $\omega < 1/\tau_c$; оно становится очень малым,

когда ω значительно превышает $1/\tau_c$. Приближённо можно написать $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} J(\omega)\, d\omega \approx$ $\approx (2/\tau_c)J(0)$. Если $\Delta\omega_0 \ll 1/\tau_c$, а следовательно, и $\Delta\omega \ll 1/\tau_c$, то

$$\Delta\omega^2 \approx \overline{\Delta\omega_0^2}\, \frac{2\Delta\omega J(0)}{(2/\tau_c)J(0)} \approx \overline{\Delta\omega_0^2}\, \Delta\omega\tau_c, \qquad \Delta\omega \approx \overline{\Delta\omega_0^2}\, \tau_c. \tag{X.4}$$

Заметное сужение будет происходить, если $\sqrt{\overline{\Delta\omega_0^2}}\, \tau_c \ll 1$.

Выражение (X.4) может быть также получено с помощью другого интуитивного рассуждения. Ширину линии $\Delta\omega$ можно определить качественно как обратное значение интервала времени t, в течение которого два спина, прецессирующих в соответствующих локальных полях и находящихся вначале в фазе, расстраиваются по фазе на величину порядка единицы. Предположим, что разность между двумя локальными полями (в единицах частоты) сохраняет то же значение $\Delta\omega_0$, что и в жёсткой решётке, но изменяет свой знак случайным образом со средней частотой $1/\tau_c \gg \omega_0$. Ясно, что через время t средний фазовый угол будет равен $\tau_c\Delta\omega_0\sqrt{t/\tau_c}$; он достигнет величины порядка единицы через время $t \approx 1/\Delta\omega \approx 1/\overline{\Delta\omega_0^2}\, \tau_c$.

Интересным примером сужения, обусловленного движением, служит отсутствие допплеровского уширения в экспериментах по ядерному резонансу в сжатых газах. Объяснение аналогично приведённому выше: благодаря изменениям скоростей молекул при столкновениях допплеровские сдвиги частоты претерпевают изменения по знаку и величине со скоростью $1/\tau$ (где τ — время между столкновениями), большой по сравнению с абсолютными значениями $|\Delta\omega|$ мгновенных допплеровских сдвигов. Поэтому вклад допплеровского эффекта в ширину линии сильно уменьшен и равен $\overline{\Delta\omega^2}\, \tau$.

Перейдём теперь к описанию более строгой теории сужения вследствие движения.

Б. АДИАБАТИЧЕСКАЯ ШИРИНА ЛИНИИ

§ 1. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

Общий метод построения количественной теории ширины линии был рассмотрен в гл. IV. Функция формы линии поглощения $I(\omega)$ определяется как Фурье-преобразование функции релаксации для намагниченности

$$G(t) = \mathrm{Sp}\{\mathscr{M}_x(t)\mathscr{M}_x\}\, \mathrm{Sp}\{e^{i\mathscr{H}t}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}t}\mathscr{M}_x\}. \tag{X.5}$$

Затем предполагается, что гамильтониан $\hbar\mathscr{H}$ представляет собой сумму невозмущённого гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_T^0$ (значение индекса T вскоре выяснится) и малого возмущающего гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_1$. В отсутствие $\mathscr{H}_1$ спектр магнитного резонанса, описываемого $\mathscr{H}_T^0$, состоит из одной или нескольких бесконечно узких линий. Простейшим примером оператора $\mathscr{H}_T^0$ является гамильтониан зеемановского взаимодействия системы спинов с внешним постоянным полем.

Следует отчётливо понимать, что существование дискретного спектра магнитного поглощения с бесконечно узкими линиями, отвечающего $\mathscr{H}_T^0$, не означает, что спектр собственных значений энергии гамильтониана $\mathscr{H}_T^0$ сам обладает этими же свойствами. Ясно, что любой гамильтониан $\hbar\mathscr{F}$ с произвольно сложным спектром может быть добавлен к $\hbar\mathscr{H}_T^0$ без изменения формы спектра поглощения $I(\omega)$, если $\mathscr{F}$ коммутирует с $\mathscr{H}_T^0$ и $\mathscr{M}$.

Возмущающий гамильтониан $\hbar\mathscr{H}_1$, например гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия между спинами, ответствен за расширение бесконечно узких линий спектра $\hbar\mathscr{H}_T^0$. Предполагается, что он достаточно мал и поэтому спектр магнитного поглощения $I(\omega)$, соответствующий полному гамильтониану $\hbar\mathscr{H}$, также характеризуется узкими линиями.

Чтобы понять, как математически описывается сужение, обусловленное движением, лучше всего рассмотреть несколько примеров. В большинстве исследованных до сих пор задач основной гамильтониан системы $\hbar\mathscr{H}_T^0$ (индекс T происходит от слова total — полный) может быть представлен в виде двух частей: гамильтониана зеемановского взаимодействия $\hbar\mathscr{H}_0$ системы спинов I в заданном внешнем поле и гамильтониана $\hbar\mathscr{F}$, коммутирующего как с $\mathscr{H}_0$, так и с оператором полной намагниченности $\mathscr{M}$ спинов I.

Так, в жидкостях или газах $\hbar\mathscr{F}$ представляет собой кинетическую энергию броуновского движения молекул, в ионных кристаллах — энергию фононов, в несовершенных кристаллах, когда существенной является диффузия,— кинетическую энергию диффундирующих ядер. Однако в качестве гамильтониана $\hbar\mathscr{F}$ можно использовать не только кинетическую энергию решётки. Скалярное взаимодействие вида $\hbar\sum\limits_{i<k} J_{ik}(\mathbf{I}_i\cdot\mathbf{I}_k)$ между спинами I также удовлетворяет условиям

$$\left[\mathscr{F},\mathscr{M}\right]=0,\qquad \left[\mathscr{F},\mathscr{H}^0\right]=0.$$

Если существует два сорта спинов — «резонирующие» спины I и «нерезонирующие» спины S, то любое взаимодействие между спинами S может быть также включено в гамильтониан $\mathscr{F}$. Коммутируя как с $\mathscr{H}_0$, так и с $\mathscr{M}$, гамильтониан $\mathscr{F}$ оказывается совершенно не связанным с явлением магнитного резонанса, однако вследствие того, что он не коммутирует с возмущением $\mathscr{H}_1$, он существенным образом сказывается на способе, при помощи которого оператор $\mathscr{H}_1$ вызывает расширение бесконечно узких линий спектра, соответствующего $\mathscr{H}^0$. Итак

$$\begin{gathered}\mathscr{H}_T^0=\mathscr{H}^0+\mathscr{F},\\ \left[\mathscr{H}^0,\mathscr{F}\right]=0,\qquad \left[\mathscr{M},\mathscr{F}\right]=0,\qquad \left[\mathscr{H}_1,\mathscr{F}\right]\neq 0.\end{gathered}\tag{X.6}$$

Хотя разделение $\mathscr{H}_T^0$ на две части $\mathscr{H}^0$ и $\mathscr{F}$, согласно (X.6), математически не является единственным, физические соображения позволяют избежать неоднозначности.

Выражение для зависящего от времени оператора намагниченности $\mathscr{M}_x(t)$ в (X.5) может быть получено в представлении взаимодействия путем решения дифференциального уравнения, которому подчиняется оператор

$$\mathscr{M}_x^*(t)=e^{-i\mathscr{H}_T^0t}\mathscr{M}_x(t)e^{i\mathscr{H}_T^0t},\tag{X.7}$$

где

$$\mathscr{M}_x(t)=e^{i\left(\mathscr{H}_T^0+\mathscr{H}_1\right)t}\mathscr{M}_x e^{-i\left(\mathscr{H}_T^0+\mathscr{H}_1\right)t}.$$

Оператор $\mathscr{M}^*(t)$ не будет зависеть от времени, если отсутствует $\mathscr{H}_1$ и, поскольку $\mathscr{H}_1$ — малое возмущение, следует ожидать, что скорость изменения $\mathscr{M}_x^*(t)$ будет малой. Упомянутая скорость изменения определяется выражением

$$\frac{1}{i}\,\frac{d\mathscr{M}_x^*}{dt}=\left[e^{-i\mathscr{H}_T^0t}\mathscr{H}_1e^{i\mathscr{H}_T^0t},\mathscr{M}_x^*\right]=\left[\mathscr{H}_1^*(t),\mathscr{M}_x^*\right]=\left[e^{-i\mathscr{H}^0t}\mathscr{H}_1(t)e^{i\mathscr{H}^0t},\mathscr{M}_x^*\right],\tag{X.8}$$

в котором использованы следующие определения:

$$\mathscr{H}_1^*(t) = e^{-i\mathscr{H}_T^0 t}\mathscr{H}_1 e^{i\mathscr{H}_T^0 t} = e^{-i\left(\mathscr{H}^0+\mathscr{F}\right)t}\mathscr{H}_1 e^{i\left(\mathscr{H}^0+\mathscr{F}\right)t} = e^{-i\mathscr{H}^0 t}\mathscr{H}_1(t)e^{i\mathscr{H}^0 t}, \tag{X.8a}$$

где

$$\mathscr{H}_1(t) = e^{-i\mathscr{F}t}\mathscr{H}_1 e^{i\mathscr{F}t}.$$

В матричном представлении (X.8) может быть записано в виде

$$\begin{aligned} -i\,\frac{d}{dt}\langle E_0 sf|\mathscr{M}^*|E_0's'f'\rangle &= \\ = \sum_{E_0''s''f''}\Big[&\langle E_0sf|\mathscr{H}_1(t)|E_0''s''f''\rangle\langle E_0''s''f''|\mathscr{M}^*|E_0's'f'\rangle e^{-i(E_0-E_0'')t} - \\ &-\langle E_0sf|\mathscr{M}^*|E_0''s''f''\rangle\langle E_0''s''f''|\mathscr{H}_1(t)|E_0's'f'\rangle e^{-i(E_0''-E_0')t}\Big]. \end{aligned} \tag{X.9}$$

Это уравнение может быть также записано в форме, промежуточной между операторным выражением (X.8) и матричным уравнением (X.9).

Введём величины $\langle E_0 s|\mathscr{H}_1|E_0's\rangle$ или $\langle E_0s|\mathscr{H}_1(t)|E_0's'\rangle$, которые будут операторами по отношению к $\mathscr{F}$, имеющими матричные элементы вида

$$\big\langle f\big|\langle E_0s|\mathscr{H}_1|E_0's'\rangle\big|f'\big\rangle = \langle E_0sf|\mathscr{H}_1|E_0's'f'\rangle. \tag{X.10}$$

При этих условиях уравнения (X.8) или (X.9) могут быть переписаны в квазиоператорной форме:

$$\begin{aligned} -i\,\frac{d}{dt}\langle E_0s|\mathscr{M}^*|E_0's'\rangle = \sum_{E_0''s''}&\langle E_0s|\mathscr{H}_1(t)|E_0''s''\rangle\langle E_0''s''|\mathscr{M}^*|E_0's'\rangle e^{-i(E_0-E_0'')t} - \\ &-\langle E_0s|\mathscr{M}^*|E_0''s''\rangle\langle E_0''s''|\mathscr{H}_1(t)|E_0's'\rangle e^{-i(E_0''-E_0')t}, \end{aligned} \tag{X.11}$$

очень похожей по виду на (IV.23). Отличие состоит в следующем:

1) матричные элементы в (X.11) являются ещё операторами по отношению к $\mathscr{F}$;

2) оператор $\mathscr{H}_1(t)$ зависит от времени, согласно определению

$$\mathscr{H}_1(t) = e^{-i\mathscr{F}t}\mathscr{H}_1 e^{i\mathscr{F}t}.$$

В гл. VIII было показано, что если рассматриваемая система спинов находится под действием зависящего от времени возмущения $\mathscr{H}_1$, то существует два различных способа ее описания: квазиклассический, когда матричные элементы, например $\langle E_0s|\mathscr{H}_1(t)|E_0's'\rangle$, являются случайными функциями времени, и квантовомеханический, когда изменение во времени возмущающего гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_1$ определяется гамильтонианом «движения» $\hbar\mathscr{F}$ с помощью соотношения

$$\mathscr{H}_1(t) = e^{-i\mathscr{F}t}\mathscr{H}_1 e^{i\mathscr{F}t}.$$

Задача существенно упрощается, если справедливо предположение о малости времени корреляции ($|\mathscr{H}_1|\tau_c \ll 1$); в этом случае оказывается возможным свести оба способа описания к единому методу. С другой стороны, при изучении слабого сужения, обусловленного движением с относительно большими временами корреляции, квазиклассический подход оказывается более простым. При этом предполагается, что входящие

в уравнение (X.11) величины являются c-числами, случайными функциями времени, а не операторами, определяемыми (X.10).

Исходя из простых предположений о поведении случайных функций, можно детально предсказать форму резонансной кривой. С другой стороны, по крайней мере в ряде частных случаев, с помощью квантовомеханического подхода могут быть получены некоторые точные сведения об этой форме, позволяющие установить особенности модели, использующей случайные функции.

Сравним случай жёсткой решётки, когда различные матричные элементы $\mathscr{H}_1$ в (X.11) не зависят от времени, со случаем (сужение благодаря движению), когда они случайно изменяются во времени.

Для жёсткой решётки, как уже было установлено в гл. IV, в правой части уравнения (X.11) следует оставить только адиабатические члены с $E_0 = E_0''$ или $E_0 = E_0'$, ибо все другие члены вследствие входящих в них быстро изменяющихся со временем экспоненциальных множителей дают незначительный вклад. Для зависящих от времени матричных элементов $\langle E_0 s|\mathscr{H}_1(t)|E_0'' s''\rangle$ это не всегда так, поскольку зависимость от времени, содержащаяся в экспоненте $e^{i(E_0-E_0'')t}$, может быть скомпенсирована временно́й зависимостью матричных элементов $\mathscr{H}_1(t)$. Однако мы будем предполагать, что рассматриваемые интервалы времени таковы, что изменение со временем матричных элементов $\mathscr{H}_1(t)$ ещё достаточно медленное и пренебрежение матричными элементами с $E_0 - E_0'' \neq 0$ оправдано. Тогда Фурье-компоненты этих матричных элементов для частот в окрестности разностей $E_0 - E_0''$, т. е. близких к резонансной частоте, исчезающе малы. Говоря другими словами, соответствующее время корреляции τ_c велико по сравнению с ларморовским периодом. Такой вывод справедлив не во всех случаях (например, в жидкостях). Однако в случае жидкости возможны упрощения, связанные с малостью времени корреляции, и становятся применимыми результаты, полученные в гл. VIII. Отбрасывание в (X.11) членов с $E_0 - E_0'' \neq 0$ равносильно использованию укороченного гамильтониана $\mathscr{H}_1(t)$, который коммутирует с $\mathscr{H}^0$ (как это уже было сделано для случая жёсткой решётки в гл. IV). Второе квантовое число s (введённое для того, чтобы различать собственные состояния $\hbar\mathscr{H}^0$ с тем же самым значением невозмущённой энергии $\hbar E_0$) можно выбрать таким, чтобы матричные элементы $\langle E_0 s|\mathscr{H}_1(t)|E_0' s'\rangle$ обращались в нуль, если не выполняются соотношения $E_0 = E_0'$, $s = s'$. Тогда уравнение (X.11) принимает вид

$$-i\,\frac{d}{dt}\langle E_0 s|\mathscr{M}^*|E_0' s'\rangle = \\ = \Big[\langle E_0 s|\mathscr{H}_1(t)|E_0 s\rangle - \langle E_0' s'|\mathscr{H}_1(t)|E_0' s'\rangle\Big]\langle E_0 s|\mathscr{M}^*|E_0' s'\rangle. \tag{X.12}$$

Интегрирование его приводит к выражению

$$\langle E_0 s|\mathscr{M}^*(t)|E_0' s'\rangle = \langle E_0 s|\mathscr{M}_0|E_0' s'\rangle\times \\ \times\exp\left\{i\int_0^t\Big[\langle E_0 s|\mathscr{H}_1(t')|E_0 s\rangle - \langle E_0' s'|\mathscr{H}_1(t')|E_0' s'\rangle\Big]\,dt'\right\}.$$

Функция релаксации $G(t) = \mathrm{Sp}\{\mathscr{M}_x(t)\mathscr{M}_x\}$ принимает вид

$$G(t) = \sum_{E_0 E_0' s s'}\big|\langle E_0 s|\mathscr{M}_0|E_0' s'\rangle\big|^2\exp\big\{i(E_0 - E_0')t\big\}\times \\ \times\exp\left\{i\int_0^t\Big[\langle E_0 s|\mathscr{H}_1(t')|E_0 s\rangle - \langle E_0' s'|\mathscr{H}_1(t')|E_0' s'\rangle\Big]\,dt'\right\}. \tag{X.13}$$

Чтобы избежать недоразумений, заметим, что через $\mathscr{M}_0$ обозначен оператор

$$\mathscr{M}^*(0) = \mathscr{M}(0),$$

который раньше обозначался через $\mathscr{M}$. Поскольку нас интересуют только разрешённые переходы между состояниями, соответствующими невозмущённому гамильтониану $\mathscr{H}^0$, то при суммировании в (X.13) следует ограничиваться только теми членами, для которых $E_0 - E'_0 = \omega_0$. Для дальнейших вычислений должна быть выбрана упрощённая модель. Рассмотрим сначала случай жёсткой решётки, когда $\mathscr{H}_1$ и выражение, стоящее под знаком интеграла в (X.13), не зависят от времени. Каждый член в сумме (X.13) определяется тремя квантовыми числами E_0, s, s' (поскольку $E_0 - E'_0 = \omega_0$). Они могут быть заменены двумя величинами ω и σ, где

$$\omega = \langle E_0 s|\mathscr{H}_1|E_0 s\rangle - \langle E'_0 s'|\mathscr{H}_1|E'_0 s'\rangle,$$

а σ представляет собой все другие переменные, которые необходимо задать, чтобы определить рассматриваемый член, когда ω задано. Тогда $|\langle E_0 s|\mathscr{M}_0|E'_0 s'\rangle|^2$ становится определённой функцией $a(\sigma, \omega)$ и $G(t)$ для жёсткой решётки принимает вид

$$G(t) = e^{i\omega_0 t} \sum_{\sigma,\,\omega} a(\sigma, \omega) e^{i\omega t},$$

где частоты ω образуют квазинепрерывный спектр.

Пусть $f_\sigma(\omega)\, d\omega$ — число частот, приходящихся на интервал между ω и $\omega + d\omega$ для данного значения σ. Тогда

$$G(t) = e^{i\omega_0 t} \int e^{i\omega t} \sum_{\sigma} a(\sigma, \omega) f_\sigma(\omega)\, d\omega.$$

Если ввести

$$P(\omega) = \sum_{\sigma} a(\sigma, \omega) f_\sigma(\omega),$$

то $G(t)$ может быть записано в форме

$$G(t) = e^{i\omega_0 t} \int e^{i\omega t} P(\omega)\, d\omega. \tag{X.14}$$

Выражение (X.14) можно рассматривать, исходя из представления о том, что отклонение ω резонансной частоты от невозмущённого значения является случайной переменной, характеризующейся распределением вероятностей $P(\omega)$. Для такого распределения предположение о гауссовой форме, как мы видели, не является слишком плохим приближением. Запишем выражение (X.14) в краткой форме

$$G(t) = e^{i\omega_0 t} \langle e^{i\omega t} \rangle, \tag{X.15}$$

где символ $\langle\ \rangle$ означает среднее, взятое по распределению $P(\omega)$. Если перейти к зависящему от времени гамильтониану $\mathscr{H}_1(t)$, то (X.15) должно быть заменено на

$$G(t) = e^{i\omega_0 t} \left\langle e^{iX(t)} \right\rangle, \tag{X.16}$$

где

$$X(t) = \int_0^t \omega(t')\, dt' = \int_0^t \Big[\langle E_0 s|\mathscr{H}_1(t')|E_0 s\rangle - \langle E'_0 s'|\mathscr{H}_1(t')|E'_0 s'\rangle\Big]\, dt'. \tag{X.17}$$

Задача сводится к нахождению распределения $P(X,t)$ для случайной переменной $X(t)$ и к вычислению $\langle e^{iX(t)}\rangle$.

Модель, выбираемая главным образом из соображений возможности проведения математических вычислений, основана на следующем [2]: 1) случайная функция является стационарной и имеет гауссову форму, 2) среднее значение квадрата $\langle\omega^2\rangle$ имеет то же значение, что и в отсутствие движения. Физически условие 2) соответствует предположению о том, что в каждый момент времени микроскопическое распределение локальных полей в образце остаётся таким же, как и для жёсткой решётки (например, мгновенная квазикристаллическая структура для жидкости), однако локальные поля в каждой точке флуктуируют со скоростью, определяемой функцией корреляции

$$G_\omega(\tau) = \big\langle\omega(t)\omega(t-\tau)\big\rangle = \big\langle\omega^2\big\rangle g_\omega(\tau), \tag{X.18}$$

где $\langle\omega^2\rangle$ — второй момент резонансной линии для жёсткой решётки (обозначенный в гл. IV как $\overline{\Delta\omega_0^2}$). Из предположения о гауссовом характере $\omega(t)$ следует, что $X(t) = \int\limits_0^t \omega(t')\,dt'$ имеет тот же характер; при этом

$$P(X,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\big\langle X^2(t)\big\rangle}}\exp\left(-\frac{X^2}{2\big\langle X^2(t)\big\rangle}\right)\big\langle e^{-iX}\big\rangle = \int P(X,t)e^{-iX}\,dX =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\big\langle X^2\big\rangle}}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{X^2}{2\big\langle X^2\big\rangle}\right)e^{-iX}\,dX = \exp\left(-\frac{1}{2}\big\langle X^2\big\rangle\right).$$

Остаётся вычислить

$$\big\langle X^2\big\rangle = \left\langle\left[\int\limits_0^t \omega(t')\,dt'\right]^2\right\rangle = \left\langle\int\limits_0^t dt'\int\limits_0^t dt''\,\omega(t')\omega(t'')\right\rangle = 2\int\limits_0^t (t-\tau)G_\omega(\tau)\,d\tau.$$

Тогда

$$G(t) = e^{i\omega_0 t}\exp\left\{-\int\limits_0^t (t-\tau)G_\omega(\tau)\,d\tau\right\} = e^{i\omega_0 t}\exp\left\{-\big\langle\omega^2\big\rangle\int\limits_0^t (t-\tau)g_\omega(\tau)\,d\tau\right\}, \tag{X.19}$$

где $g_\omega(\tau)$ заменяется корреляционной функцией $\omega(t)$, причём

$$g_\omega(0) = 1.$$

Прежде чем делать какие-либо явные предположения о $g_\omega(\tau)$, рассмотрим два крайних случая.

1) Время корреляции τ_c настолько велико, что $\langle\omega^2\rangle\tau_c^2 \gg 1$. Это обозначает, что для $\tau \ll \tau_c$ величину $g_\omega(\tau)$ в (X.19) можно заменить единицей, откуда

$$G(t) = e^{i\omega_0 t}\exp\left(-\frac{1}{2}\big\langle\omega^2\big\rangle t^2\right). \tag{X.20}$$

Выражение (X.20) совпадает с тем, которое получается в отсутствие движения. Оно не справедливо, если t становится того же порядка, что и τ_c, но для этих значений

t произведение $\langle\omega^2\rangle t^2$ очень велико, $G(t)$ очень мало и соответствующие вклады в поглощение

$$I(\omega) \sim \int G(t)e^{-i\omega t}\,dt \tag{X.20a}$$

пренебрежимо малы. Форма резонансной кривой такая же, что и для жёстокой решётки.

2) Если τ_c настолько мало, что $\langle\omega^2\rangle\tau_c^2 \ll 1$, то для $t \gg \tau_c$ можно написать

$$\langle\omega^2\rangle \int_0^t (t-\tau)g_\omega(\tau)\,d\tau \approx \langle\omega^2\rangle t \int_0^\infty g_\omega(\tau)\,d\tau = \langle\omega^2\rangle t\tau_c', \tag{X.21}$$

где $\tau_c' = \int\limits_0^\infty g_\omega(\tau)\,d\tau$ имеет порядок τ_c. Тогда

$$G(t) \approx e^{-i\omega_0 t}e^{-\langle\omega^2\rangle|t|\tau_c'}. \tag{X.22}$$

Приближение (X.21) неприменимо для $t \leqslant \tau_c$, однако вклад для этих значений t в интеграл (X.20a), т. е. в $I(\omega)$, пренебрежимо мал для всех значений ω, за исключением тех, для которых $\omega\tau_c \approx 1$, или для $\omega \gg \sqrt{\Delta\omega_0^2}$, (другими словами, очень далеко на крыльях линии). По этой причине кривая поглощения, являющаяся Фурье-преобразованием (X.22), представляется лоренцевой кривой с полушириной $\delta = \langle\omega^2\rangle\tau_c' \ll \sqrt{\langle\omega^2\rangle}$. Интуитивные соображения, изложенные во введении, действительно приводят к такому порядку величины для ширины, но не позволяют предсказать лоренцеву форму кривой. Кроме того, согласно формуле (X.19), для детального описания резонансной кривой в промежуточном случае, когда $\langle\omega^2\rangle\tau_c^2$ не является ни большим, ни малым, должен быть выбран вид функции $g_\omega(\tau)$.

Выбор функции корреляции $g_\omega(\tau)$ облегчается благодаря следующим двум теоремам [3].

1) Второй момент кривой поглощения $I(\omega)$ не чувствителен к движению, приводящему к сужению. Наиболее простое доказательство следует из строго квантовомеханического подхода к задаче о сужении, вызванном движением; второй момент (по отношению к равной нулю частоте) определяется шпуром квадрата коммутатора

$$M_2 \sim \mathrm{Sp}\Big\{\big[\mathscr{H}, \mathscr{M}_x\big]^2\Big\},$$

где $\mathscr{H}$ — полный гамильтониан. Гамильтониан, описывающий «движение», коммутирует с $\mathscr{M}_x$, поэтому он не может сказаться на величине второго момента.

В качестве иллюстрации рассмотрим использованные здесь случайные функции. Согласно формуле (IV.31),

$$M_2 = -\left(\frac{d^2G}{dt^2}\right)_{t=0}.$$

Если ввести

$$G(t) = \left\langle \exp\left\{i\int_0^t \omega(t')\,dt'\right\}\right\rangle$$

и в качестве начала отсчёта принять невозмущённую резонансную частоту ω_0, то

$$\frac{dG}{dt} = \left\langle i\omega(t)\exp\left\{i\int_0^t \omega(t')\,dt'\right\}\right\rangle. \tag{X.23}$$

Поскольку $\omega(t)$ — стационарная случайная функция, начало отсчёта времени в (X.23) может быть сдвинуто на любую величину и можно написать

$$\frac{dG}{dt} = \left\langle i\omega(0)\exp\left\{ i\int_{-t}^{0} \omega(t')\,dt' \right\}\right\rangle,$$

откуда

$$\frac{d^2G}{dt^2} = -\left\langle \omega(0)\omega(-t)\exp\left\{ i\int_{-t}^{0} \omega(t')\,dt' \right\}\right\rangle = -\left\langle \omega(t)\omega(0)\exp\left\{ i\int_{0}^{t} \omega(t')\,dt' \right\}\right\rangle \quad (X.24)$$

и

$$M_2 = -\left(\frac{d^2G}{dt^2}\right)_{t=0} = \left\langle \omega^2(0)\right\rangle.$$

Таким образом, согласно нашей модели, второй момент получается таким же, как и в отсутствие движения. Отсюда следует, что лоренцева форма, предсказываемая моделью при $\langle\omega^2\rangle\tau_c^2 \ll 1$, не может полностью представлять кривую поглощения для всех значений ω, ибо в противном случае мы получим неограниченный рост второго момента.

2) Хотя величины

$$\left\langle \omega^2\right\rangle = \int \omega^2 P(\omega)\,d\omega$$

и

$$M_2 = \frac{\int \omega^2 I(\omega)\,d\omega}{I(\omega)\,d\omega},$$

где $P(\omega)$ — мгновенное распределение частот $\omega(t)$, а $I(\omega)$ — функция формы кривой поглощения, совпадают, для более высоких моментов это утверждение неверно:

$$M_n = \frac{\int \omega^n I(\omega)\,d\omega}{I(\omega)\,d\omega} \neq \langle\omega^n\rangle = \int P(\omega)\omega^n\,d\omega.$$

В частности, покажем, что

$$M_4 = \left\langle \omega^4\right\rangle - \left\langle \omega^2\right\rangle \left(\frac{d^2g_\omega}{dt^2}\right)_{t=0}. \quad (X.25)$$

Беря производную по t от (X.24), получаем

$$\frac{d^3G}{dt^3} = -\left\langle \omega'(t)\omega(0)\exp\left\{ i\int_{0}^{t} \omega(t')\,dt' \right\} + i\omega^2(t)\omega(0)\exp\left\{ i\int_{0}^{t} \omega(t')\,dt' \right\}\right\rangle =$$

$$= -\left\langle \omega'(t)\omega(0)\exp\left\{ i\int_{0}^{t} \omega(t')\,dt' \right\} + i\omega^2(0)\omega(-t)\exp\left\{ i\int_{-t}^{0} \omega(t')\,dt' \right\}\right\rangle.$$

Беря ещё раз производную, найдём

$$\left(\frac{d^4G}{dt^4}\right)_{t=0} = M_4 = \left\langle \omega^4\right\rangle - \left\langle \omega''(0)\omega(0)\right\rangle,$$

что доказывает теорему.

§ 2. ОБМЕННОЕ СУЖЕНИЕ

В гл. IV было показано, что между ядерными спинами могут существовать так называемые косвенные спин-спиновые взаимодействия, отличные от обычных магнитных диполь-дипольных взаимодействий с коротким радиусом действия в неметаллических телах. Влияние косвенного спин-спинового взаимодействия проявляется, в частности, при исследованиях резонанса с высоким разрешением в жидкостях, где диполь-дипольные взаимодействия в первом приближении усредняются молекулярным броуновским движением, тогда как скалярная часть косвенных взаимодействий остаётся неизменной. Однако даже в твёрдых телах, где диполь-дипольные взаимодействия сказываются в полной мере, косвенные взаимодействия могут быть сравнимыми, а для тяжёлых атомов много большими, чем диполь-дипольные. Как уже отмечалось выше, косвенные спин-спиновые взаимодействия можно записать в виде суммы тензорных взаимодействий с равным нулю шпуром [которые обычно (но необязательно) имеют ту же форму, что и диполь-дипольные взаимодействия (отсюда и название псевдодипольные взаимодействия)] и скалярных частей. При некоторых условиях (преимущественный s-характер электронной волновой функции вблизи ядра) скалярная часть оказывается более существенной, чем тензорная часть, и приводит к значительному сужению резонансной линии. Прежде чем приступить к рассмотрению этих эффектов, заметим, что обменное сужение имеет намного большее значение в электронном парамагнитном резонансе, где оно впервые и было рассмотрено [4]. Там скалярные взаимодействия между электронными спинами обусловлены электрическими, а не магнитными силами и приводят к таким значительным эффектам, как ферромагнетизм или антиферромагнетизм. В качестве критерия существования эффекта сужения, определяемого гамильтонианом «движения», рассмотрим отношение M_4/M_2^2. Скалярное обменное взаимодействие не даёт вклада во второй момент линии, но добавляет к четвёртому моменту член, пропорциональный $\mathscr{H}_1^2\mathscr{H}_e^2$, где $\mathscr{H}_1$ — гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия, приводящего к уширению. Этот вклад M_4' в четвёртый момент может быть вычислен по формуле (IV.34), где укороченный диполь-дипольный гамильтониан $\mathscr{H}_1'$ заменяется на следующий:

$$\mathscr{H}_1' + \mathscr{H}_e = \mathscr{H}_1' + \sum_{i<k} J_{ik}(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_k).$$

Из последнего равенства ясно видно, что, поскольку $[\mathscr{H}_e, I_x] = 0$, выражение для M_4 не содержит членов более высокого порядка, чем $\mathscr{H}_e^2$.

Простые, но громоздкие вычисления, основанные на использовании метода шпуров, приводят к следующему выражению для этого вклада [5].

$$M_4' = \gamma^4\hbar^2N^{-1}\sum_{j,\,k,\,l\neq}\left[2J_{jk}^2(b_{jl}-b_{kl})^2 + 2J_{jk}J_{kl}(b_{jl}-b_{jk})(b_{jl}-b_{kl})\right]\left[\frac{1}{3}\,I(I+1)\right]^2 +$$
$$+\gamma^4\hbar^2N^{-1}\sum_{k>j} b_{jk}^2J_{jk}^2\left[\frac{4}{5}\,I^2(I+1)^2 - \frac{3}{5}\,I(I+1)\right]. \qquad \text{(X.26)}$$

В выражении (X.26) члены, линейные по J, должны быть опущены, так как они значительно меньше, чем пропорциональные J^2; $b_{jk} = {}^3\!/\!{}_2(1 - 3\cos^2\theta_{jk})r_{jk}^{-3}$, а знак суммирования $\sum\limits_{j,\,k,\,l\neq}$ означает, что все три индекса j, k, l должны быть различными.

Для случая кубической решётки с постоянной d, в которой рассматриваются обменные взаимодействия только между ближайшими соседями и пренебрегается диполь-дипольными взаимодействиями между спинами, удалёнными более чем на $2d$,

найдено [5]

$$\frac{M_4'}{3M_2^2} \approx \frac{M_4}{3M_2^2} \approx \frac{0{,}12J^2}{\gamma^4\hbar^2 d^{-6}} \frac{1}{\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4 - 0{,}187}, \tag{X.27}$$

где $J\hbar$ — обменный интеграл между ближайшими соседями и λ_1, λ_2, λ_3 — направляющие косинусы магнитного поля по отношению к кристаллическим осям.

В гл. IV было показано, что если $M_4/3M_2^2$ — большое число, то в качестве резонансной кривой следует выбрать обрезанную лоренцеву кривую с шириной

$$\delta = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{M_2^3}{M_4}}. \tag{X.28}$$

Задача вычисления обменного сужения также может быть рассмотрена на основе модели случайных функций, в которой обменное взаимодействие описывается как случайная модуляция локального дипольного поля [2, 3]. Для этой цели необходимо выбрать приведённую функцию корреляции

$$g_\omega(\tau) = \frac{\langle \omega(t)\omega(t-\tau)\rangle}{\langle \omega^2(t)\rangle}.$$

В качестве такой функции не может быть выбрана экспонента $\exp(-|\tau|/\tau_c)$, ибо её вторая производная бесконечна при $\tau = 0$, что приводит, согласно (X.25), к бесконечному значению четвёртого момента M_4 и противоречит конечному значению (X.26), полученному при квантовомеханическом вычислении. С другой стороны, гауссова форма $\exp\{(-\pi/4)\omega_e^2\tau^2\}$, в которой постоянная ω_e, описывающая скорость случайной модуляции дипольного поля обменными взаимодействиями, может быть определена из (X.25), приводит (если обозначить $\omega_p^2 = \langle\omega^2\rangle$) к выражению

$$M_4 = 3\omega_p^4 + \frac{1}{2}\pi\omega_p^2\omega_e^2, \tag{X.29}$$

где второй член представляет собой вклад M_4', обусловленный обменом.

Например, в случае простой кубической решётки, когда для простоты в (X.27) произведено усреднение по всем углам и использовано значение ω_p^2, приведённое в (IV.39а),

$$\omega_p^2 = 5{,}1\gamma^4\hbar^2 I(I+1)d^{-6}, \tag{X.29а}$$

найдено, что

$$\omega_e^2 = 2{,}8J^2 I(I+1). \tag{X.29б}$$

Поскольку ω_e^2 известно, детальная форма резонансной кривой может быть определена по формуле (X.19), которая приобретает вид

$$G(t) = \exp\left\{-\omega_p^2 \int_0^t (t-\tau)e^{-1/4\,\pi\omega_e^2\tau^2}\,d\tau\right\}. \tag{X.30}$$

Ранее было установлено, что для $\omega_e \gg \omega_p$ выражение (X.30) сводится к следующему:

$$\exp\left\{-\omega_p^2 t \int_0^\infty g_\omega(\tau)\,d\tau\right\} = \exp\left(-\frac{\omega_p^2}{\omega_e^2}\,t\right).$$

Таким образом, мы получаем лоренцеву форму линии с шириной

$$\delta = \frac{\omega_p^2}{\omega_e}.$$

Интересно сравнить ширину линии $\delta = \omega_p^2/\omega_e$, полученную на основе модели случайных функций, которая благодаря (X.29) (где пренебрегается $3\omega_p^4$ по сравнению с $1/2\,\pi\omega_p^2\omega_e^2$) может быть переписана в виде

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi}{2}\frac{M_2^3}{M_4}}, \tag{X.31}$$

со значением, найденным на основе предположения об обрезанной лоренцевой форме по формуле (X.28)

$$\delta' = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{M_2^3}{M_4}}, \tag{X.32}$$

Отношение числовых коэффициентов в (X.31) и (X.32) равно $\delta'/\delta = \sqrt{\pi/6} = 0{,}72$, что свидетельствует о хорошем согласии между двумя совершенно различными подходами к вычислению ширины линии.

Сужение определяется отношением между среднеквадратичной шириной $\sqrt{M_2} = \omega_p$ и полушириной на половине высоты δ и равно ω_p/ω_e. Последняя величина для образца с кубической решёткой, согласно (X.29а) и (X.29б), равна

$$1{,}35\,\frac{\gamma^2\hbar}{d^2J}.$$

До сих пор мы учитывали скалярные взаимодействия только между одинаковыми спинами. Скалярные взаимодействия между неодинаковыми спинами проявляются совершенно по-другому. Взаимодействие $\hbar\sum\limits_{i,k} J_{ik}(\mathbf{I}_i\cdot\mathbf{S}_k)$ не коммутирует с x-составляющей полного спина «резонирующих» ядер $I_x = \sum\limits_i I_{ix}$ и даёт вклад во второй момент линии, который легко может быть вычислен:

$$M_2' = \frac{S(S+1)}{3}\sum_k J_{ik}^2. \tag{X.33}$$

Суммирование в (X.33) должно быть произведено по положениям спинов S_k, окружающих спин I_i.

Таким образом, грубо говоря, скалярные взаимодействия между одинаковыми спинами сужают резонансную линию, а скалярные взаимодействия между неодинаковыми спинами расширяют её.

Наконец, сильные взаимодействия (независимо от того, скалярные они или нет) между нерезонансными спинами S оказывают влияние на резонанс спинов I. В гл. IV было выяснено, что поскольку эти взаимодействия влияют на четвёртый и не влияют на второй момент линии, то их влияние сводится только к сужению. Более детально поставленные вопросы рассмотрены в [2, 5].

В случае электронного резонанса, где известно много примеров обменного сужения и где независимая информация об интенсивности обменных взаимодействий может быть получена из измерений восприимчивостей и удельных теплоёмкостей при низких температурах, детальное сравнение экспериментальных результатов с теорией

затрудняется многими усложняющими особенностями: анизотропией, кристаллическими расщеплениями, неразрешённой сверхтонкой структурой и т. д. [2]. В ядерном резонансе пока известно мало примеров обменного сужения или уширения. Наиболее эффектным примером является резонанс двух изотопов таллия [6]. Как Tl^{203}, так и Tl^{205} имеют спин $1/2$; их магнитные моменты отличаются менее чем на 1%, а их распространённость соответственно равна 29,5 и 70,5%. Поразительно, что ширина резонансной линии для Tl^{203} значительно больше, чем для Tl^{205}. Для объяснения предполагается [6] существование сильных косвенных скалярных взаимодействий между различными ядерными спинами. Поскольку такое взаимодействие между неодинаковыми соседями расширяет линию, а между одинаковыми соседями сужает её, то возможно, что Tl^{205}, который имеет семь одинаковых соседей и три неодинаковых, будет иметь более узкую линию, чем Tl^{203}, для которого ситуация обратная. Правильность сделанного предположения была подтверждена на образцах с различным изотопным составом. Оказалось [6], что чем выше концентрация каждого изотопа, тем у́же его линия и что для равных концентраций обе линии имеют равные ширины (фиг. 69).

Добавим, что косвенное взаимодействие между спинами было, несомненно, не чисто скалярным (если учесть электронную структуру таллия, то действительно нет оснований этого ожидать). Для образца, содержащего один изотоп, чистое скалярное взаимодействие приводит к ширине, много меньшей, чем дипольная ширина, тогда как наблюдаемая ширина была в несколько раз больше. Для объяснения нужно учесть, что нескалярная часть косвенного взаимодействия с равным нулю шпуром имеет величину порядка одной трети от величины скалярной части. Наконец, заметим, что, хотя энергия этих взаимодействий заметно превышает энергию диполь-дипольных взаимодействий, она мала по сравнению с зеемановской энергией. Это оправдывает использование адиабатического приближения, ибо изменение диполь-дипольного гамильтониана со временем $\mathscr{H}_1(t) = e^{-i\mathscr{F}t}\mathscr{H}_1 e^{i\mathscr{F}t}$ (где $\hbar\mathscr{F}$ — гамильтониан косвенного взаимодействия) происходит медленней ларморовской прецессии.

§ 3. СУЖЕНИЕ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ БРОУНОВСКИМ ДВИЖЕНИЕМ

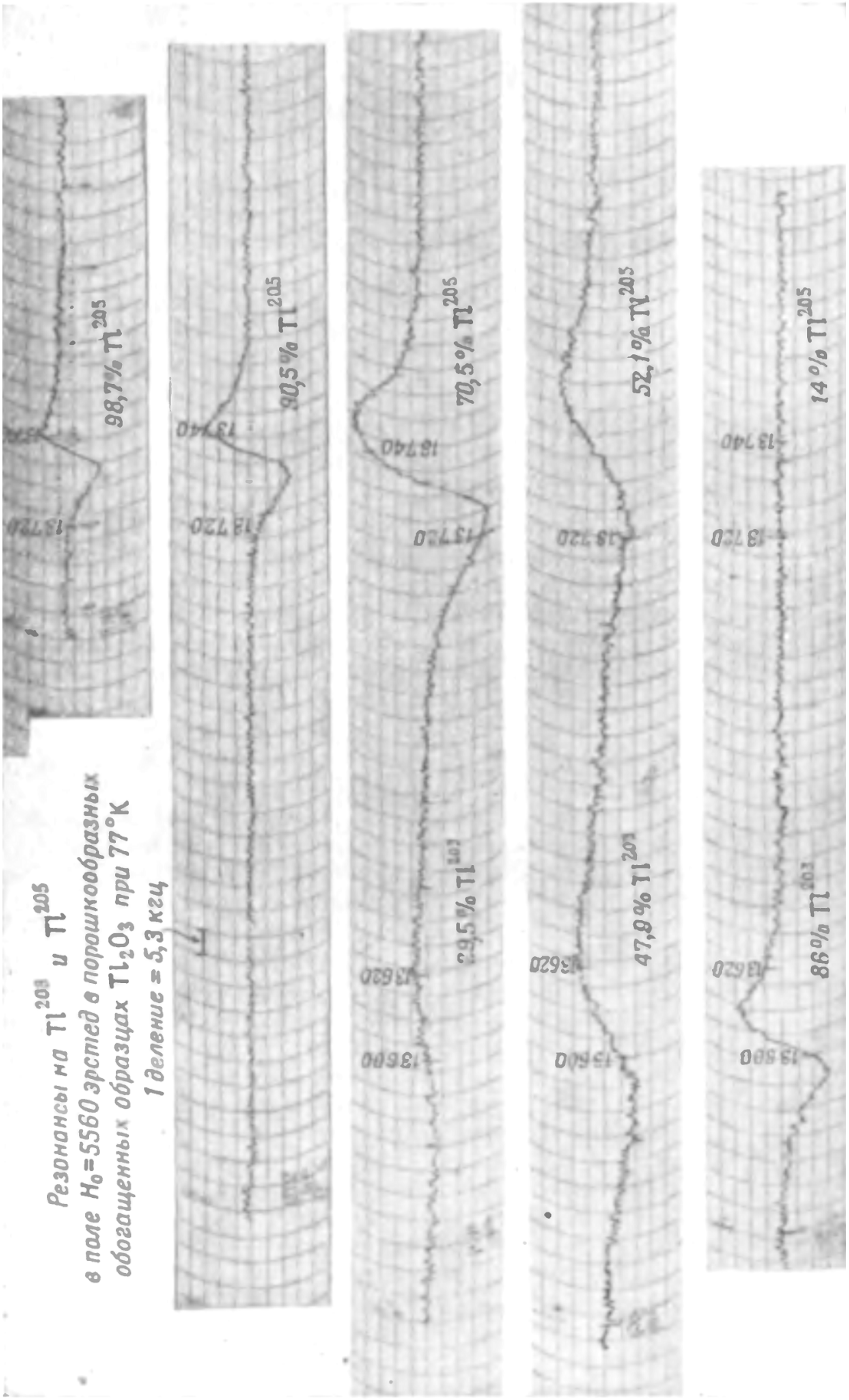
Во многих кристаллах, за исключением области очень низких температур, имеет место самодиффузия. Она характеризуется перескакиванием атомов из одного узла решётки в другой. Влияние самодиффузии на ширину резонансной линии может быть описано в рамках изложенной выше теории, если исходить из предположения, что приведённая функция корреляции $g_\omega(\tau)$ для частоты $\omega(t)$ случайного локального поля, флуктуирующего благодаря диффузии, имеет форму

$$g_\omega(\tau) = e^{-|\tau|/\tau_c}. \tag{X.34}$$

Мы получаем следующее выражение для Фурье-преобразования $G(t)$ кривой поглощения $I(\omega)$:

$$e^{-i\omega_0 t}G(t) = \exp\left\{-\omega_p^2 \int_0^t (t-\tau) g_\omega(\tau)\, d\tau\right\} = \exp\left\{-\omega_p^2\tau_c^2\left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) - 1 + \frac{t}{\tau_c}\right]\right\}. \tag{X.35}$$

Нетрудно убедиться, что в зависимости от того, будет ли $\omega_p\tau_c$ очень велико или очень мало, кривая поглощения $I(\omega)$ (если воспользоваться (X.34)) принимает гауссову фор-



Фиг. 69. Экспериментально полученные записи производных ядерного магнитного резонанса поглощения в Tl_2O_3 для различных изотопических смесей.

му со среднеквадратичной шириной ω_p или лоренцеву форму с полушириной на половине высоты $\omega_p^2\tau_c$. Однако (X.35) позволяет произвести детальное описание резонансной формы и для промежуточных значений $\omega_p\tau_c$.

Выбор приведённой функции корреляции в форме $g_\omega(\tau) = e^{-|t|/\tau_c}$ диктуется в основном её простотой. В гл. VIII показано, что если трансляционные случайные движения атомов в решётке точно описываются классическим уравнением диффузии, то должна быть использована следующая приведённая функция корреляции (определяемая (VIII.113)):

$$g_\omega(\tau) = 3\int_0^\infty \left[J_{3/2}(u)\right]^2 \exp\left(-\frac{u^2\tau}{\tau_c}\right)\frac{du}{u}. \tag{X.36}$$

Функция (X.36) нормирована так, что $g_\omega(0) = 1$, причём $\tau_c = {}^1\!/_2\, d^2/D$, D — коэффициент диффузии, а d — расстояние наименьшего сближения между молекулами.

Более строгое описание диффузии в кристаллической решётке [7, 8] приводит к более сложным выражениям для функции корреляции или её Фурье-преобразований, которые не могут быть выражены в замкнутой форме и должны находиться численным способом. Они будут кратко рассмотрены в § 7.

В. НЕАДИАБАТИЧЕСКАЯ ШИРИНА ЛИНИИ

§ 4. ШИРИНА ЛИНИИ И ВРЕМЯ ПОПЕРЕЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Если скорость флуктуаций $1/\tau_c$ локального поля становится сравнимой с резонансной частотой, то адиабатическое приближение нарушается и должен быть использован более общий подход, при котором учитываются недиагональные матричные элементы возмущающего гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_1(t)$. К счастью, в этом случае малость времени корреляции позволяет сделать значительные упрощения (см. гл. VIII) в отличие от положения, которое имеет место в жёсткой решётке. Отдельные спины или по крайней мере группы спинов можно рассматривать как отдельные системы с небольшим числом степеней свободы.

Действительно теория ширины линии рассматривалась в гл. VIII, где было обосновано существование и проведено вычисление времени поперечной релаксации T_2 для случаев диполь-дипольного взаимодействия между одинаковыми или неодинаковыми спинами, а также и для других взаимодействий. Содержание основной теоремы, доказанной в гл. IV, состоит в том, что временна́я зависимость сигнала свободной прецессии является Фурье-преобразованием ненасыщенной кривой поглощения $I(\omega)$. Из теоремы вытекает, что во всех случаях, когда существует одно время релаксации T_2, резонансная кривая имеет лоренцеву форму с полушириной на половине высоты, равной $\Delta\omega = 1/T_2$.

Рассмотрим пример, в котором благодаря малости времени корреляции необходимо учитывать поправки к адиабатическому приближению. Формула (VIII.79) определяет $1/T_2 = \Delta\omega$ для системы двух одинаковых спинов I, связанных диполь-дипольным взаимодействием. В адиабатическом приближении $J^{(1)}(\omega)$ и $J^{(2)}(2\omega)$ исчезающе малы и вклад в $1/T_2$ даёт только член ${}^3\!/_8\, J^{(0)}(0)$.

С другой стороны, в случае очень сильного сужения

$$J^{(2)}(2\omega) = J^{(2)}(0), \qquad J^{(1)}(\omega) = J^{(1)}(0)$$

и, таким образом, для изотропного движения

$$J^{(0)}(0) : J^{(1)}(0) : J^{(2)}(0) = 6 : 1 : 4$$

отношение полной ширины к адиабатической ширине равно

$$\frac{\frac{3}{8}\cdot 4+\frac{15}{4}+\frac{3}{8}\cdot 6}{\frac{3}{8}\cdot 6}=\frac{10}{3}.$$

Необходимость учёта поправок к ширине линии, определяемых теорией адиабатической ширины, была впервые установлена в связи с обменным сужением при электронном резонансе, где частота обменных взаимодействий между электронными спинами может быть велика по сравнению с ларморовской частотой [2].

§ 5. ОБЩИЙ СЛУЧАЙ

Возможность представления сильно «суженной движением» резонансной линии при помощи одной кривой Лоренца, а поэтому представления свободного затухания поперечной составляющей намагниченности при помощи одной экспоненты была продемонстрирована в адиабатическом приближении с помощью специальной модели (предполагалось гауссово распределение для случайных функций), а вне этого приближения для некоторых типов релаксационных механизмов. Однако уже для квадрупольного релаксационного механизма оказывается невозможным описать затухание намагниченности при помощи одной экспоненты (кроме случая сильного сужения).

Рассмотрим теперь общую задачу определения формы линии для резонансного перехода ω_0, происходящего в системе, описываемой невозмущённым гамильтонианом $\hbar\mathscr{H}_0$ и подверженной действию возмущения $\hbar\mathscr{H}_1(t)$ с временем корреляции τ_c. Время τ_c не обязательно большое по сравнению с $1/\omega_0$. Для простоты будем использовать описание с помощью метода случайных функций, которое для коротких времён релаксации и высоких температур эквивалентно квантовомеханическому описанию (см. гл. VIII, § 6).

Функция релаксации намагниченности $G(t)$, т. е. Фурье-преобразование $I(\omega)$, может быть записана в виде

$$G(t)=\mathrm{Sp}\{\mathscr{M}_x(t)\mathscr{M}_x\}=\mathrm{Sp}\{e^{i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{M}_x^*(t)e^{-i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{M}_x\}, \tag{X.37}$$

где $\mathscr{M}_x^*(t)=e^{-i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{M}_x(t)e^{i\mathscr{H}_0 t}$ подчиняется дифференциальному уравнению

$$\frac{1}{i}\frac{d\mathscr{M}_x^*}{dt}=\left[e^{-i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{H}_1(t)e^{i\mathscr{H}_0 t},\mathscr{M}_x^*(t)\right],$$

которое (за исключением тривиальной замены i на $-i$) совпадает с уравнением для матрицы плотности σ^* в представлении взаимодействия. Уравнение для σ^*, а следовательно, и для $\mathscr{M}^*$ сводится при определённых предположениях (см. гл. VIII, § 5) к основному уравнению с постоянными коэффициентами (см. (VIII.35)):

$$\frac{d\mathscr{M}^*_{\alpha\alpha'}}{dt}=\sum_{\beta\beta'}R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}\mathscr{M}^*_{\beta\beta'}; \tag{X.38}$$

суммирование производится по собственным состояниям $\hbar\mathscr{H}_0$, энергии которых $\hbar\beta$, $\hbar\beta'$ удовлетворяют условиям (см. (VIII.36))

$$\beta-\beta'=\alpha-\alpha'. \tag{X.38a}$$

Равенство (X.37) может быть переписано в виде

$$G(t) = \sum_{\alpha,\,\alpha'} e^{i(\alpha-\alpha')t} \langle\alpha|\mathscr{M}_x^*(t)|\alpha'\rangle\langle\alpha'|\mathscr{M}_x|\alpha\rangle.$$

Практически нас интересует не вся функция $G(t)$, а только та её часть, которая связана с переходами между уровнями, соответствующими состояниям $|\alpha\rangle$ и $|\alpha'\rangle$ невозмущённого гамильтониана $\hbar\mathscr{H}_0$, такими, что $\alpha - \alpha' = \omega_0$, тогда

$$G(t) = e^{i\omega_0 t} \sum_{\alpha-\alpha'=\omega_0}{}' \langle\alpha|\mathscr{M}_x^*(t)|\alpha'\rangle\langle\alpha'|\mathscr{M}_x|\alpha\rangle. \tag{X.39}$$

Обозначим через N число пар собственных состояний $|\alpha\rangle$, $|\alpha'\rangle$, соответствующих гамильтониану $\mathscr{H}_0$, таких, что $\alpha - \alpha' = \omega_0$, а каждую пару с индексами (α, α') — одним индексом ν.

Матричные элементы $\langle\alpha|\mathscr{M}_x|\alpha'\rangle$ и $\langle\alpha|\mathscr{M}_x^*(t)|\alpha'\rangle$ могут рассматриваться как составляющие X_ν и $X_\nu(t)$ векторов $\mathbf{X}$ и $\mathbf{X}(t)$ в N-мерном пространстве $\mathscr{E}$ и, согласно (X.38a), матрицу $R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$ можно рассматривать как $R_{\nu\nu'}$-матрицу, осуществляющую в этом пространстве линейное преобразование $\mathscr{R}$.

Решение (X.38) может быть формально записано в виде

$$\mathbf{X}(t) = e^{Rt}\mathbf{X} \qquad \text{или} \qquad X_\nu(t) = \sum_{\nu'} \left(e^{Rt}\right)_{\nu\nu'} X_{\nu'},$$

$$G(t) = e^{i\omega_0 t} \sum_{\nu\nu'} X_\nu^* \left(e^{Rt}\right)_{\nu\nu'} X_{\nu'} = e^{i\omega_0 t}\left(\mathbf{X}^* \cdot e^{Rt} \cdot \mathbf{X}\right). \tag{X.40}$$

Пусть $\boldsymbol{\eta}_1, \boldsymbol{\eta}_2, \ldots, \boldsymbol{\eta}_N$ — собственные векторы матрицы R в пространстве $\mathscr{E}$ с собственными значениями $r_1, r_2, \ldots, r_N$. Решение (X.40) может быть переписано в форме

$$G(t) = e^{i\omega_0 t} \sum_{\lambda=1}^{N} \left|(\mathbf{X}\cdot\boldsymbol{\eta}_\lambda)\right|^2 e^{r_\lambda t}. \tag{X.41}$$

Из (X.41) непосредственно видно, что $G(t)$ представляет собой сумму экспонент. Собственные значения r_λ не обязательно вещественны, но их вещественные части r'_λ, как видно из физических соображений, отрицательны (затухание, а не экспоненциальной рост прецессирующей намагниченности). Мнимые части r''_λ соответствуют частотным сдвигам, которые меньше ширины линии, и поэтому ими можно пренебречь. Тогда $I(\omega)$ представляется как суперпозиция лоренцевых кривых. Их число равно по крайней мере N, т. е. числу пар уровней (α, α'), между которыми происходят резонансные переходы с частотой ω_0; их относительные веса в суперпозиции равны $|(\mathbf{X}\cdot\boldsymbol{\eta}_\lambda)|^2$, а их ширины $|r'_\lambda|$ являются вещественными частями собственных значений $R_{\nu\nu'}$ в пространстве $\mathscr{E}$. В частности, для того чтобы резонансная кривая сводилась к одной лоренцевой кривой, вектор $\mathbf{X}$ должен быть собственным вектором R.

Ясно, что одна постоянная T_2 не может в общем случае описать ширину линии. Очевидным исключением является случай, когда существует только одна пара уровней (a, b), соответствующих гамильтониану $\hbar\mathscr{H}_0$, для которых $a - b = \omega_0$, т. е. когда пространство $\mathscr{E}$ имеет только одно измерение и резонансная кривая представляется одной лоренцевой кривой. Перейдём к вычислению её ширины и покажем, что она допускает простую физическую интерпретацию.

Матрица $R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$ сводится к одной постоянной $1/T_2 = R_{ab,ab}$. Её значение может быть получено из уравнения (VIII.33), которое, если заменить σ^* на $\mathscr{M}^*$, позволяет

вычислить скорость изменения матричного элемента $\mathscr{M}^*_{ab}$

$$\frac{d\mathscr{M}^*_{ab}}{dt} = R_{ab,\,ab}\mathscr{M}^*_{ab}.$$

После простых преобразований получим

$$\begin{aligned}-R_{ab,\,ab} = \int\limits_0^\infty d\tau\Big[\sum_c \overline{\langle a|\mathscr{H}_1^*(t)|c\rangle\langle c|\mathscr{H}_1^*(t-\tau)|a\rangle} + \overline{\langle b|\mathscr{H}_1^*(t-\tau)|c\rangle\langle c|\mathscr{H}_1^*(t)|b\rangle} - \\ - \overline{\langle a|\mathscr{H}_1^*(t)|a\rangle\langle b|\mathscr{H}_1^*(t-\tau)|b\rangle} - \overline{\langle a|\mathscr{H}_1^*(t-\tau)|a\rangle\langle b|\mathscr{H}_1^*(t)|b\rangle}\Big],\end{aligned} \tag{X.42}$$

$$\begin{aligned}-R_{ab,\,ab} = \int\limits_0^\infty d\tau\Big[\overline{\langle a|\mathscr{H}_1(t)|a\rangle\langle a|\mathscr{H}_1(t-\tau)|a\rangle} - \overline{\langle a|\mathscr{H}_1(t)|a\rangle\langle b|\mathscr{H}_1(t-\tau)|b\rangle} + \\ + \overline{\langle b|\mathscr{H}_1(t-\tau)|b\rangle\langle b|\mathscr{H}_1(t)|b\rangle} - \overline{\langle a|\mathscr{H}_1(t-\tau)|a\rangle\langle b|\mathscr{H}_1(t)|b\rangle}\Big] + \\ + \int\limits_0^\infty d\tau\Big[\sum_{c\neq a}\overline{\langle a|\mathscr{H}_1(t)|c\rangle\langle c|\mathscr{H}_1(t-\tau)|a\rangle}\, e^{i\omega_{ac}\tau} + \sum_{c\neq b}\overline{\langle b|\mathscr{H}_1(t-\tau)|c\rangle\langle c|\mathscr{H}_1(t)|b\rangle}\, e^{i\omega_{bc}\tau}\Big],\end{aligned} \tag{X.43}$$

где $|c\rangle$ — все собственные состояния $\hbar\mathscr{H}_0$. Введём теперь случайную функцию $\omega(t) = \langle a|\mathscr{H}_1(t)|a\rangle - \langle b|\mathscr{H}_1(t)|b\rangle$. Первый интеграл в (X.43) может быть записан в форме

$$\int\limits_0^\infty \overline{\omega(t)\omega(t-\tau)}\, d\tau. \tag{X.43a}$$

Выражение (X.43) совпадает с выражением для ширины линии, полученным при условии сильного сужения в адиабатической теории, и мы обозначим его $1/T_2' = (1/T_2)_{\text{адиаб}}$. Если пренебречь пока мнимыми частями во втором интеграле (X.43), то его можно записать в виде

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{i\omega_{ac}\tau}\sum_{c\neq a}\overline{\langle a|\mathscr{H}_1(t)|c\rangle\langle c|\mathscr{H}_1(t-\tau)|a\rangle} + \\ + \frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{i\omega_{bc}\tau}\sum_{c\neq b}\overline{\langle b|\mathscr{H}_1(t-\tau)|c\rangle\langle c|\mathscr{H}_1(t)|b\rangle}.\end{aligned} \tag{X.44}$$

Согласно (VIII.23), это выражение может быть переписано в форме

$$\frac{1}{2}\left(\sum_{c\neq a} W_{ac} + \sum_{c\neq b} W_{bc}\right),$$

где W_{ac} и W_{bc} — вероятности переходов в единицу времени, вызываемых возмущением $\hbar\mathscr{H}_1(t)$. Если определить времена жизни t_a и t_b состояний $|a\rangle$ и $|b\rangle$ посредством соотношений

$$\frac{1}{t_a} = \sum_{c\neq a} W_{ac}, \qquad \frac{1}{t_b} = \sum_{c\neq b} W_{bc},$$

то получим

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{t_a} + \frac{1}{t_b}\right). \tag{X.45}$$

Равенство (X.45) означает, что адиабатическая ширина $1/T_2'$ должна быть дополнена средним из обратных времён жизни каждого состояния. Ещё более простой случай имеет место, когда $|a\rangle$ и $|b\rangle$ — не только единственная пара состояний, разделённых энергией $\hbar\omega_0$, но и единственное собственное состояние $\hbar\mathscr{H}_0$. Тогда ясно, что

$$\frac{1}{t_a} = \frac{1}{t_b} = \frac{1}{2T_1}$$

и

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}. \tag{X.46}$$

Если, кроме того, $T_1 = T_2$ (сильное сужение), то из (X.46) следует

$$T_2' = 2T_1 = 2T_2.$$

Отметим, что соотношение (X.46) получено при весьма специальных предположениях. Даже для такого простого случая, как два одинаковых спина, релаксирующих благодаря диполь-дипольному взаимодействию, оно не выполняется. При сильном сужении из формулы (VIII.79) следует

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{(T_2)_{\text{адиаб}}} = \frac{3}{10}\,\frac{1}{T_2},$$

и поскольку $T_1 = T_2$, вместо (X.46) мы получим

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{7}{10}\,\frac{1}{T_1}. \tag{X.47}$$

Если сильное сужение не происходит, то простое соотношение (X.47) между T_2, T_2' и T_1 неверно.

При замене в (X.44) членов вида

$$\sum_c \int_0^\infty d\tau\, e^{i\omega_{ac}\tau}\, \overline{\langle a|\mathscr{H}_1(t)|c\rangle\langle c|\mathscr{H}_1(t-\tau)|a\rangle}$$

интегралом $\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\ldots$ пренебрегалось мнимой частью

$$i\delta_a = i\sum_c \int_0^\infty d\tau\, \sin(\omega_{ac}\tau)\overline{\langle a|\mathscr{H}_1(t)|c\rangle\langle c|\mathscr{H}_1(t-\tau)|a\rangle}, \tag{X.48}$$

которая соответствует сдвигу частоты. Чтобы сравнить сдвиг δ_a уровня $|a\rangle$ с его неадиабатической шириной $1/2t_a$, предположим для простоты, что приведённая функция корреляции для различных матричных элементов $\mathscr{H}_1(t)$ равна $\exp(-|\tau|/\tau_c)$. Тогда из (X.44) и (X.48) найдём

$$2\delta_a t_a = \frac{\int\limits_0^\infty \sin(\omega_0\tau)e^{-\tau/\tau_c}\,d\tau}{\int\limits_0^\infty \cos(\omega_0\tau)e^{-\tau/\tau_c}\,d\tau} = \omega_0\tau_c.$$

Аналогичным образом отношение величины сдвига δ_a к адиабатической ширине имеет порядок

$$\frac{\int\limits_0^\infty \sin(\omega_0\tau)e^{-\tau/\tau_c}\,d\tau}{\int\limits_0^\infty e^{-\tau/\tau_c}\,d\tau} \approx \frac{\omega_0\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2}. \tag{X.49}$$

Таким образом, частотный сдвиг меньше полной ширины линии в предельных случаях больших или малых $\omega_0\tau_c$ и становится сравнимым с ней только в окрестности значения $\omega_0\tau_c \approx 1$. Общая малость сдвига второго порядка и отсутствие соответствующих экспериментальных подтверждений его существования является причиной того, что им часто пренебрегают в теориях релаксационных процессов.

Возвращаясь к общему случаю, когда линия имеет мультиплетную структуру, а функция релаксации намагниченности описывается формулами (X.40) или (X.41), следует отметить, что $I(\omega)$ может быть вычислено явно без нахождения собственных векторов и собственных значений матрицы R

$$I(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} G(t)e^{-i\omega t}\,dt.$$

Поскольку $G(t)$ — чётная функция t, то

$$I(\omega) = \mathrm{Re}\int\limits_0^\infty G(t)e^{-i\omega t}\,dt = \mathrm{Re}\int\limits_0^\infty e^{i(\omega_0-\omega)t}\big(\mathbf{X}^*\cdot e^{Rt}\cdot\mathbf{X}\big)\,dt = \mathrm{Re}\int\limits_0^\infty \big(\mathbf{X}^*\cdot e^{At}\cdot\mathbf{X}\big)\,dt, \tag{X.50}$$

где

$$A = i(\omega_0-\omega)E + R, \tag{X.51}$$

причём символ E представляет единичную матрицу в пространстве $\mathscr{E}$. Теперь можно записать

$$I(\omega) = \mathrm{Re}\big(\mathbf{X}^*\cdot A^{-1}\cdot\mathbf{X}\big), \tag{X.52}$$

где A^{-1} — матрица, обратная (X.51), может быть в принципе вычислена без решения секулярного уравнения. Следует подчеркнуть, что изложенная выше теория является только схематическим наброском (построенным на гипотезах, имеющих ограниченное применение) решения одной из основных проблем ядерного магнетизма и вообще радиочастотной и микроволновой спектроскопии, а именно проблемы ширины линии. Для решения каждой конкретной задачи необходимо прежде всего выяснить, выполняются ли необходимые условия, и лишь затем производить вычисление уширения линии, обусловленного существующими в этом случае взаимодействиями.

Г. РАЗРУШЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ БЛАГОДАРЯ ДВИЖЕНИЮ

В адиабатической теории сужения, связанного с движением, предполагалось, что в отсутствие движения непрерывная функция распределения вероятности по частотам $P(\omega)$, а следовательно, и форма резонансной кривой $I(\omega)$ являются гауссовыми. Эффект «движения» учитывался как случайное изменение частоты ω от одного

значения континуума к другому, т. е. путём замены функции релаксации для случая жёсткой решётки $G_0(t) = \langle e^{i\omega t}\rangle$ на функцию, учитывающую движение $G(t) = \left\langle \exp\left\{ i\int\limits_0^t \omega(t')\,dt' \right\}\right\rangle$. Несколько другая задача возникает, когда в отсутствие «движения» система спинов характеризуется конечным числом p близких частот $\omega_\alpha, \ldots, \omega_\beta$, соответствующих p дискретным бесконечно узким резонансным линиям, а «движение» сказывается в переходах системы между уровнями, соответствующими этим частотам, с некоторой случайной скоростью. В качестве примера рассмотрим протон, который благодаря химическому обмену может принадлежать одной из двух молекул и вследствие различных химических сдвигов в этих двух положениях характеризуется слегка отличающимися ларморовскими частотами. Задача состоит в вычислении $G(t) = \left\langle \exp\left\{ i\int\limits_0^t \omega(t')\,dt' \right\}\right\rangle$ [3].

Предположим, что процесс изменения частоты от одного значения к другому представляет собой стационарный марковский процесс. При этом будем считать вероятность того, что частота ω в момент времени $t' = t + \Delta t$ имеет значение ω_2, если известно её значение ω_1 в момент времени t:

1) не зависящей от значений ω в моменты, предшествовавшие моменту t;

2) зависящей от моментов времени t и t' только как от разности $t' - t = \Delta t$. Следовательно, она может быть записана в виде $W(\omega_1|\omega_2, \Delta t)$. Физически разумно предположение о том, что для достаточно малых Δt

$$W(\omega_1|\omega_2, \Delta t) = \delta_{\omega_1,\omega_2} + \pi(\omega_1, \omega_2)\Delta t, \tag{X.53}$$

и поскольку

$$\sum_{\omega_2} W(\omega_1|\omega_2, \Delta t) = 1,$$

то

$$\sum_{\omega_2} \pi(\omega_1, \omega_2) = 0.$$

В каждый данный момент времени t вероятность W_α того, что система характеризуется частотой ω_α, не зависит от времени, ибо процесс является стационарным.

Разделим временной интервал $[0, t]$ на n равных частей $\Delta t = t/n$. Тогда функция релаксации будет равна

$$G(t) = \left\langle \exp\left\{ i\int\limits_0^t \omega(t')\,dt' \right\}\right\rangle = \lim_{n\to\infty} \sum_{\omega_1,\ldots,\omega_n} P(\omega_1, t_1; \ldots; \omega_n, t_n) e^{i(\omega_1+\ldots+\omega_n)t/n}. \tag{X.54}$$

Здесь $t_1 = \Delta t$, $t_2 = 2\Delta t$, $t_n = t = n\Delta t$, $P(\omega_1, t_1; \ldots; \omega_n, t_n)$ — вероятность того, что частота имеет значения ω_1 в момент времени t_1, ω_2 в момент t_2 и т. д., а суммирование производится по всем возможным значениям частот $\omega_1, \ldots, \omega_n$ в интервале между 0 и t. Для марковского процесса

$$P(\omega_1, t_1; \ldots; \omega_n, t_n) = W_1 W(\omega_1|\omega_2, \Delta t) \times \ldots \times W(\omega_{n-1}|\omega_n, \Delta t). \tag{X.55}$$

Пусть $G_\alpha(t)$ — сумма членов в (X.54), для которых ω_n в момент времени t имеет вполне определённое значение ω_α. Тогда

$$G(t) = \sum_{\omega_\alpha} G_\alpha(t). \tag{X.56}$$

Суммирование производится по всем p возможным частотам системы. Из (X.54) и (X.55) ясно видно, что

$$G_\beta(t+\Delta t) = e^{i\omega_\beta \Delta t} \sum_{\omega_\alpha} G_\alpha(t) W(\omega_\alpha|\omega_\beta, \Delta t). \tag{X.57}$$

Поскольку Δt очень мало, $e^{i\omega_\beta \Delta t}$ можно заменить на $(1 + i\omega_\beta \Delta t)$ и, используя (X.53), написать

$$G_\beta(t+\Delta t) = G_\beta(t)(1 + i\omega_\beta \Delta t) + \Delta t \sum_{\omega_\alpha} \pi(\omega_\alpha, \omega_\beta) G_\alpha(t) \tag{X.58}$$

или

$$\frac{dG_\beta}{dt} = i\omega_\beta G_\beta + \sum_{\omega_\alpha} \pi(\omega_\alpha, \omega_\beta) G_\alpha(t). \tag{X.59}$$

Определим в p-мерном пространстве вектор $\mathbf{G}$, имеющий составляющие G_α, матрицу $\boldsymbol{\pi}$ с элементами $(\boldsymbol{\pi})_{\alpha\beta} = \pi(\omega_\alpha, \omega_\beta)$ и диагональную матрицу $\boldsymbol{\omega}$ с матричными элементами $(\boldsymbol{\omega})_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}\omega_\alpha$. Тогда (X.59) может быть записано в виде

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \mathbf{G}(i\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\pi}),$$

откуда после интегрирования находим

$$\mathbf{G}(t) = \mathbf{G}(0) \exp\{(i\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\pi})t\}. \tag{X.60}$$

Согласно (X.54) и (X.55), $\mathbf{G}(0) = \mathbf{W}$, где $\mathbf{W}$ — вектор с составляющими W_α. Тогда выражение (X.60) может быть записано в виде

$$\mathbf{G}(t) = \mathbf{W} \exp\{(i\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\pi})t\},$$
$$G_\alpha(t) = \sum_{\omega_\beta} W_\beta \Big[\exp\{(i\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\pi})t\}\Big]_{\beta\alpha}$$

или

$$G(t) = \sum_{\omega_\alpha} G_\alpha(t) = \sum_{\omega_\beta,\, \omega_\alpha} W_\beta \Big[\exp\{(i\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\pi})t\}\Big]_{\beta\alpha}.$$

Если ввести вектор $\mathbf{l}$, все p-составляющие которого равны единице, то можно написать

$$G(t) = \Big(\mathbf{W} \cdot \exp\Big\{(i\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\pi})t\Big\} \cdot \mathbf{l}\Big).$$

Поглощение определяется выражением

$$I(\omega) = \mathrm{Re} \int_0^\infty G(t) e^{-i\omega t}\, dt = \mathrm{Re} \int_0^\infty \Big(\mathbf{W} \cdot \exp\{i(\boldsymbol{\omega} - \omega\mathbf{E})t - \boldsymbol{\pi}t\} \cdot \mathbf{l}\Big)\, dt, \tag{X.61}$$

$$I(\omega) = \mathrm{Re}\big(\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{l}\big). \tag{X.61a}$$

В выражении (X.61) матрицу $\omega\mathbf{E}$, которая является единичной матрицей $\mathbf{E}$, умноженной на постоянную ω, не следует смешивать с диагональной матрицей $\boldsymbol{\omega}$, имеющей собственные значения ω_α. Матрица $\mathbf{A}^{-1}$ обратна матрице

$$\mathbf{A} = i(\boldsymbol{\omega} - \omega\mathbf{E}) + \boldsymbol{\pi}.$$

Прежде чем перейти к рассмотрению примера, заметим, что выражение (X.53) для $W(\omega_1|\omega_2,\Delta t)$ может быть записано в виде

$$W(\omega_1|\omega_2,\Delta t)=\delta_{\omega_1\omega_2}\bigl(1-\Omega(\omega_1)\Delta t\bigr)+\Omega(\omega_1)\sum_{\omega_2\neq\omega_1}P(\omega_1,\omega_2)\Delta t, \tag{X.62}$$

где

$$\Omega(\omega_1)=\pi(\omega_1,\omega_2)\qquad\text{и}\qquad P(\omega_1,\omega_2)=\frac{\pi(\omega_1,\omega_2)}{\pi(\omega_1,\omega_1)}.$$

Из (X.62) следует, что $\Omega(\omega_1)\Delta t$ — вероятность того, что система в течение времени Δt будет переходить от ω_1 к другому значению частоты, а $P(\omega_1,\omega_2)$ — относительная вероятность того, что это значение равно ω_2. Ясно, что

$$\sum_{\omega_2\neq\omega_1}P(\omega_1,\omega_2)=1.$$

В качестве примера рассмотрим систему с двумя частотами $\pm\delta$ (примем в качестве начала отсчёта частоты их среднее значение) с равными a priori вероятностями $W_+=W_-={}^1\!/_2$ и вероятностью перехода в единицу времени Ω от одной частоты к другой.

Матрицы $\boldsymbol{\pi}$ и $\boldsymbol{\omega}$ могут быть записаны в виде

$$\begin{gathered}
i\boldsymbol{\omega}=\begin{pmatrix} i\delta & 0\\ 0 & -i\delta\end{pmatrix},\qquad \boldsymbol{\pi}=\begin{pmatrix} -\Omega & \Omega\\ \Omega & -\Omega\end{pmatrix},\\
\mathbf{A}=\begin{pmatrix} i(-\omega+\delta)-\Omega & \Omega\\ \Omega & -i(\omega+\delta)-\Omega\end{pmatrix},\\
\mathbf{A}^{-1}=\frac{1}{\det\mathbf{A}}\begin{pmatrix} -i(\omega+\delta)-\Omega & -\Omega\\ -\Omega & i(-\omega+\delta)-\Omega\end{pmatrix},
\end{gathered}\tag{X.63}$$

откуда, согласно (X.61a),

$$I(\omega)\sim\operatorname{Re}\frac{2i\omega+4\Omega}{\delta^2-\omega^2+2i\omega\Omega}=\frac{4\delta^2\Omega}{\omega^4+2\omega^2\bigl(2\Omega^2-\delta^2\bigr)+\delta^4}. \tag{X.64}$$

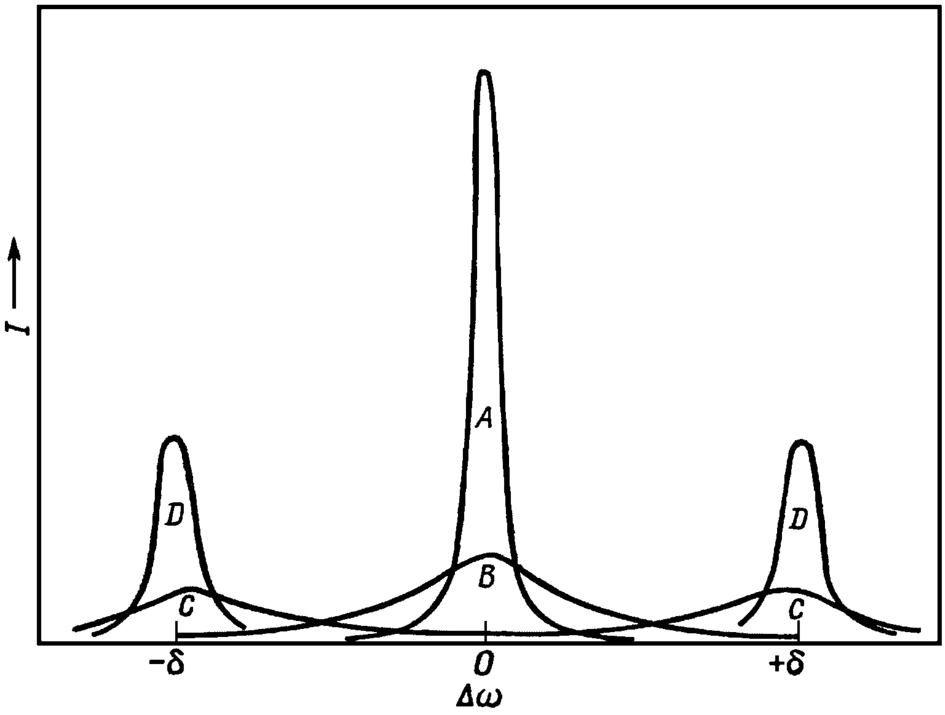
Рассмотрим прежде всего случай, когда $\Omega^2\ll\delta^2$. При этом знаменатель (X.62) имеет два острых минимума при $\omega\approx\pm\delta$. Вблизи $\pm\delta$ имеем

$$I(\omega)\approx\frac{4\delta^2\Omega}{\bigl(\omega^2+\delta^2\bigr)^2+4\omega^2\Omega^2}\approx\frac{2\Omega}{\bigl[\omega-(\pm\delta)\bigr]^2+\Omega^2},$$

и кривая обладает лоренцевой формой с полушириной Ω. Если, наоборот, $\Omega^2\gg\delta^2$, то знаменатель имеет острый минимум для $\omega=0$ и в окрестности $\omega=0$

$$I(\omega)\approx\frac{4\delta^2\Omega}{4\omega^2\Omega^2+\delta^4}=\frac{\delta^2/\Omega}{\omega^2+\bigl(\delta^2/2\Omega\bigr)^2}.$$

Резонансная кривая является одной лоренцевой кривой с центром в $\omega=0$ и имеет полуширину $\delta^2/2\Omega=\delta(\delta/2\Omega)$, которая равна половине постоянной расщепления тонкой структуры δ, уменьшенной за счёт движения в $\sigma/2\Omega$ раз. Фиг. 70 иллюстрирует изменение формы $I(\omega)$ для различных значений $x=4\delta/\Omega$.



Фиг. 70. Теоретическая форма спектра системы, обладающей двумя частотами $\pm\delta$. Средняя частота перехода от одной частоты к другой равна $1/\tau = \Omega$. Кривые соответствуют следующим значениям x ($x = 4\delta/\Omega$): A — 10^{-2}, B — 1, C — 10, D — 100.

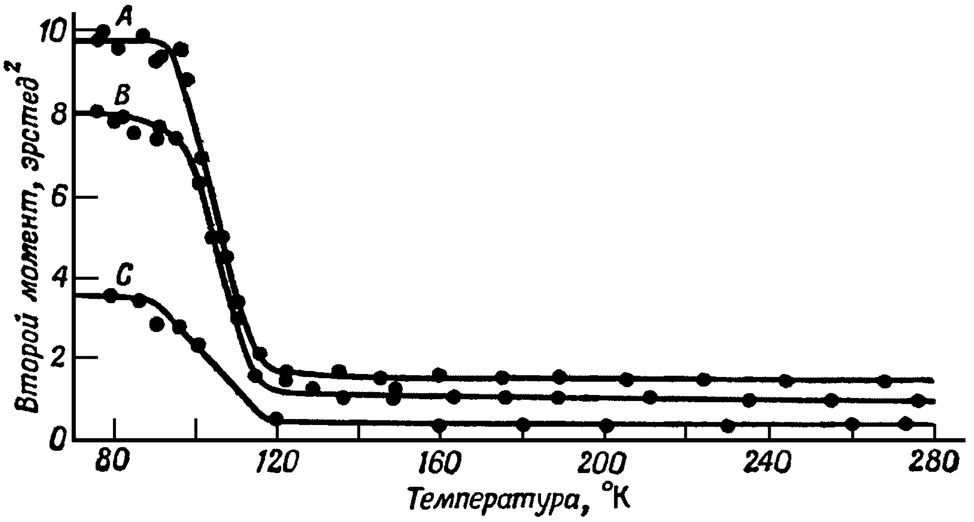
До сих пор предполагалось, что обе линии $\pm\delta$ были бесконечно узкими. Если они имеют лоренцеву форму с шириной $1/\tau$, то достаточно заменить $\pm i\delta$ в (X.63) на $\pm i\delta + 1/\tau$.

Приведённые выше рассуждения позволяют рассмотреть более сложные случаи с более чем двумя частотами и различными вероятностями переходов. В качестве примера остановимся на резонансе спина $I = 1/2$, связанного скалярным взаимодействием $\hbar J(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$ со спином $S > 1/2$. Каждый раз, когда спин S совершает переход из состояния $S_z = m$ в состояние $S_z = m'$ благодаря квадрупольной релаксации ($|m - m'| = 1, 2$), частота прецессии спина I изменяется на $J|m-m'|$. Различные вероятности переходов $W_{mm'}$ спина S позволяют построить матрицу $\boldsymbol{\pi}$ и полностью решить задачу определения формы спектра для всех значений (J, T_1), где T_1 — время релаксации спина S (см. гл. XI).

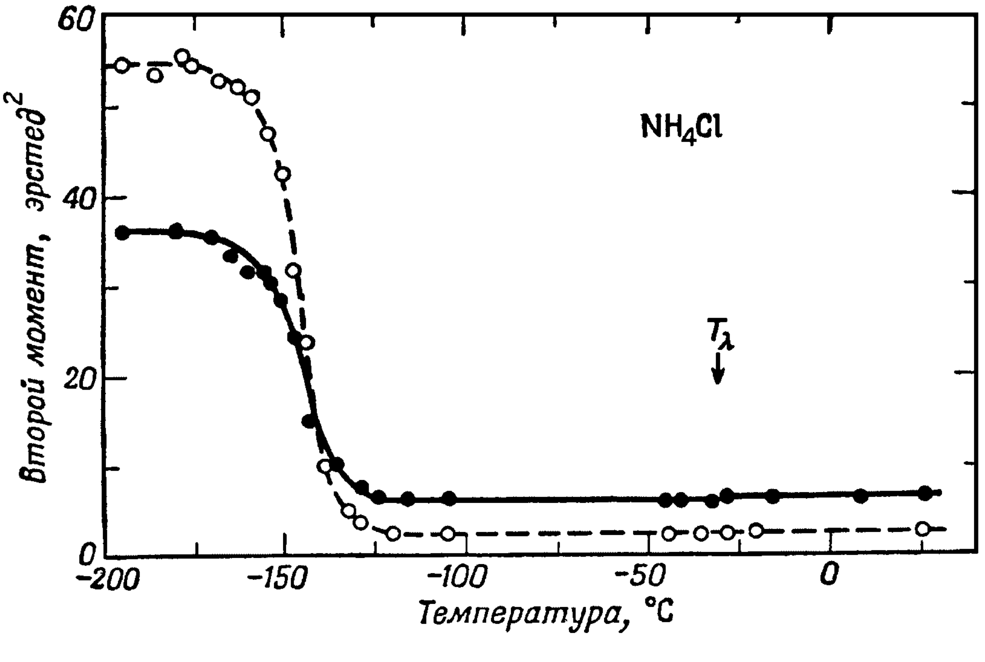
Д. ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ ДВИЖЕНИЙ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ НА ШИРИНУ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗЕЕМАНОВСКИХ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ

§ 6. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ДВИЖЕНИЯ

Во многих твёрдых телах даже при температуре ниже точки плавления наблюдаемая ширина линии ядерного резонанса оказывается много меньшей, чем предсказываемая теорией для жёсткой решётки (см. гл. IV). По мере уменьшения температуры ширина линий увеличивается ступенькообразным образом, достигая при достаточно низких температурах значения, соответствующего жёсткой решётке.



Фиг. 71. Изменение с температурой второго момента линии поглощения для трёх изотопических образцов бензола. Кривые соответствуют следующим образцам: A — C_6H_6, B — C_6H_5D, C — 1,3,5-$C_6H_3D_3$.



Фиг. 72. Изменение с температурой второго момента линии протонного магнитного резонансного поглощения в монокристалле хлористого аммония. Магнитное поле приложено в направлениях [100] (•) и [110] (○).

Соответствующие примеры изображены на фиг. 71 [9] и фиг. 72 [10], на которых показано изменение измеренного второго момента протонной линии с температурой в поликристаллическом образце бензола и в монокристалле хлористого аммония. Предполагается, что рассматриваемое ступенькообразное сужение, вообще говоря, обусловлено внутренними движениями. Для него характерна температурная зависимость, согласующаяся с наблюдаемой для ширины линии.

Уменьшение второго момента при движениях решётки противоречит установленному выше [см. (X.24)] положению об его независимости от таких движений. Попытаемся выяснить причины этого противоречия. В общем уравнении (VIII.32), которому

удовлетворяет матрица плотности σ^* [или, при тривиальной замене i на $-i$, оператор $\mathscr{M}^*(t)$], предполагалось, что среднее значение возмущающего гамильтониана $\overline{\mathscr{H}_1^*(t)}$ равно нулю и что поэтому ширина линии и скорость релаксации определяются членом второго порядка в (VIII.32). Хотя в случае жидкостей такое предположение, вообще говоря, правильно, однако для внутренних движений в твёрдых телах оно не обязательно выполняется.

Рассмотрим молекулу или группу атомов в твёрдом теле, которая может более или менее свободно вращаться, и предположим, что условия «сужения» благодаря движению выполняются в том смысле, что энергия вращения оказывается значительно больше энергии диполь-дипольных взаимодействий, выраженной в частотных единицах. Наибольший вклад в энергию диполь-дипольного взаимодействия обусловлен, вообще говоря (но не всегда), взаимодействием между ядерными спинами внутри молекулы («внутренние» взаимодействия); соответствующий гамильтониан обозначим через $\mathscr{H}_1^i$. Если вращение происходит вокруг одной оси, например вокруг оси шестого порядка в бензоле, перпендикулярной к плоскости молекулы, то среднее значение гамильтониана $\overline{\mathscr{H}_1^i}$ не будет равно нулю. Даже если вращение изотропно в пространстве, что соответствует $\overline{\mathscr{H}_1^i} = 0$, то ещё остаётся вклад от взаимодействия со спинами вне молекулы $\mathscr{H}_1^e$, который при таком вращении не обращается в нуль при усреднении.

Второй момент резонансной линии пропорционален шпуру от $\overline{[\mathscr{H}_1(t), I_x]^2}$ и, как было показано выше, не изменяется при движении решётки. Его можно представить как шпур от $[\overline{\mathscr{H}_1}\, I_x]^2 + \overline{[\mathscr{H}_1(t) - \overline{\mathscr{H}_1}, I_x]^2}$. Хотя слагаемые, суммой которых представлен возмущающий гамильтониан, а именно, $\overline{\mathscr{H}_1}$ и $\mathscr{H}_1 - \overline{\mathscr{H}_1}$, могут давать сравнимые вклады во второй момент, они по-разному сказываются на форме резонансной линии.

Не зависящая от времени часть $\overline{\mathscr{H}_1}$ приводит к гауссовой форме линии со сравнимыми значениями ширины на половине высоты и среднеквадратичной ширины. Быстро изменяющаяся часть $\mathscr{H}_1 - \overline{\mathscr{H}_1}$, среднее значение которой равно нулю, как было показано в настоящей главе, выше приводит к лоренцевой форме линии. Таким образом, практически все вклады во второй момент происходят от далёких участков кривой, соответствующих крыльям, где поглощение настолько мало, что теряется в шумах и не может наблюдаться. Отсюда следует, что хотя второй момент, строго говоря, не изменяется при движении, *наблюдаемая* часть второго момента линии определяется шпуром от $[\overline{\mathscr{H}_1(t)}\, I_x]^2$ и будет меньше, чем в отсутствие движения. Процедура замены $\mathscr{H}_1$ на $\overline{\mathscr{H}_1}$ при вычислении второго момента не отличается от процедуры обрезания диполь-дипольного гамильтониана, описанного в гл. IV. Если там мы отбрасывали недиагональные матричные элементы $\mathscr{H}_1$, поскольку они приводят к ненаблюдаемым вкладам во второй момент за счёт побочных линий, то здесь мы отбросили в $\mathscr{H}_1(t)$ часть $\mathscr{H}_1(t) - \overline{\mathscr{H}_1}$, ответственную за ненаблюдаемые вклады от крыльев.

Вклады во второй момент от диполь-дипольного взаимодействия двух ядерных спинов $\mathbf{I}_1$ и $\mathbf{I}_2$, расположенных в точках P_1 и P_2, как было показано в гл. IV, пропорциональны $(1 - 3\cos^2\theta_{12})^2$, где θ_{12} — угол между вектором $\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2$ и внешним полем. Если молекула, которой принадлежат рассматриваемые два спина, вращается вокруг оси OZ, составляющей с внешним полем угол θ' и с вектором $\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2$ угол γ, то выражение $(1 - 3\cos^2\theta_{12})^2$ должно быть заменено на $\overline{(1 - 3\cos^2\theta_{12})}^2$, кроме того, среднее значение следует взять по всем значениям θ_{12}, получающимся при вращении. В общем случае вращение не обязательно описывается классическими методами, так как молекула может находиться в нескольких эквивалентных положениях относительно оси OZ, разделённых потенциальными барьерами, а переход из одного положения в другое происходит со скоростью, которая, вообще говоря, зависит от температуры.

Если существует больше двух упомянутых эквивалентных положений, то легко показать, что усреднения по дискретному числу возможных ориентаций молекулы или по континууму (случай классического вращения) приводят к одинаковому результату.

Воспользовавшись теоремой сложения сферических функций, получим

$$\overline{3\cos^2\theta_{12} - 1} = \frac{1}{2}\bigl(3\cos^2\gamma - 1\bigr)\bigl(3\cos^2\theta' - 1\bigr). \qquad (X.65)$$

Для поликристаллического образца, в котором все ориентации оси OZ по отношению к магнитному полю одинаково вероятны, чистый эффект за счёт переориентаций состоит в появлении у второго момента множителя $^1/_4(1 - 3\cos^2\gamma)^2$. В частности, если ось каждой молекулы при переориентации будет перпендикулярна вектору, соединяющему спины $\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2$, то указанный коэффициент равен $^1/_4$. Это значение справедливо только при учёте внутримолекулярного вклада во второй момент. Межмолекулярный вклад, обусловленный взаимодействием между спинами, принадлежащими различным молекулам, изменяется за счёт вращения более сложным образом, так как при этом изменяется не только расстояние между спинами, но и ориентация вектора, соединяющего спины.

Изменение второго момента, наблюдаемое в поликристаллическом бензоле C_6H_6 ниже 90° K и выше 120° K и связанное с вращением молекул вокруг осей шестого порядка, видно на фиг. 71. Второй момент изменяется приблизительно в 6 раз, а не в 4, как следует из сделанных выше вычислений. Такое расхождение обусловлено межмолекулярными вкладами, для которых отношение значений вторых моментов для температур ниже 90° K и выше 120° K отличается от четырёх. Внутри- и межмолекулярные вклады могут быть разделены путём замены 1, 3, 5-протонов в C_6H_6 дейтронами [9]. Такая замена по-разному сказывается на указанных вкладах, позволяя их разделить. Оказалось, что для межмолекулярного вклада, выделенного таким путём, отношение значений вторых моментов ниже 90° K к значениям выше 120° K, как и ожидалось, равно четырём.

Переход от одного плато к другому, например, на кривой фиг. 71 для поликристаллического бензола между 90 и 120° K может быть описан следующим образом. Ниже 90° K скорость молекулярных переходов от одного эквивалентного положения к другому, характеризующаяся временем корреляции τ_c, очень мала, и решётка практически оказывается жёсткой. Можно предположить, что выражение для τ_c имеет вид

$$\tau_c = \tau_0 e^{U/kT}, \qquad (X.66)$$

где U — энергия активации, соответствующая приблизительно высоте потенциального барьера между двумя эквивалентными положениями молекулы. По мере увеличения температуры τ_c уменьшается и резонансная линия соответственно сужается. Кривая достигает нового плато, если скорость $1/\tau_c$ значительно больше ширины $\Delta\omega$ (в единицах частоты) в случае жёсткой решётки.

Теоретическая интерпретация промежуточной области кривых между двумя плато является трудной, поскольку, когда $\Delta\omega_2\tau_c$ не велико и не мало, экспериментальное определение второго момента становится очень неточным, если не бессмысленным. Измеренное значение второго момента зависит от того, насколько далеко на крыльях можно измерить ядерное поглощение, т. е. от величины отношения сигнал – шум, достигаемого в эксперименте. Таким образом, в промежуточной области более целесообразно измерить и построить график зависимости от температуры некоторого определённого параметра, характеризующего наблюдаемую резонансную кривую, например ширину на половине высоты или расстояние между максимумом и минимумом производной кривой поглощения. Тогда если выбрана модель для описания

сужения (рассмотренная, например, в § 3), то по формуле типа (X.35) или, вернее, по её Фурье-преобразованию можно найти детальную форму резонансной кривой, связать параметр ширины линии со временем корреляции τ_c и определить изменение τ_c с температурой.

При получении формулы типа (X.35) подразумевалось, что в процессе движения средний гамильтониан $\overline{\mathscr{H}_1}$ обращается в нуль и, следовательно, что высота второго плато также равна нулю.

Формулу (X.35) можно применить в рассматриваемом случае, если разбить в ней выражение для второго момента ω_p^2 на две части:

$$\omega_p^2 = \omega_2'^2 + \omega_2''^2,$$

из которых только первая нарушается движением, и написать $G(t)$ в виде

$$G(t) = \exp\left(-\frac{1}{2}\,\omega_p''^2 t^2\right)\exp\left\{-\omega_p'^2\int\limits_0^t (t-\tau)e^{-\tau/\tau_c}\,d\tau\right\}. \tag{X.67}$$

Вместо простого выражения $e^{-\tau/\tau_c}$ для приведённой функции корреляции $g_\omega(\tau)$ может быть использовано более точное выражение, как это было показано в § 3. В литературе [1] принято связывать суженную ширину линии $\delta\omega$ с величиной второго момента $\delta\omega_0^2$ жёсткой решётки, по

$$\delta\omega^2 = \delta\omega_0^2\,\frac{2}{\pi}\,\arg\operatorname{tg}(\alpha\delta\omega\tau_c). \tag{X.68}$$

Числовой коэффициент α порядка единицы определяется грубо. Соотношение (X.68) является непосредственным следствием формулы (X.3), где спектральная плотность $J(\omega)$ выбирается в виде $2\tau_c/(1+\omega^2\tau_c^2)$. Коэффициент α в (X.68) обусловлен тем, что пределы интегрирования в (X.3) имеют порядок $\pm\Delta\omega$ и не очень точно определены.

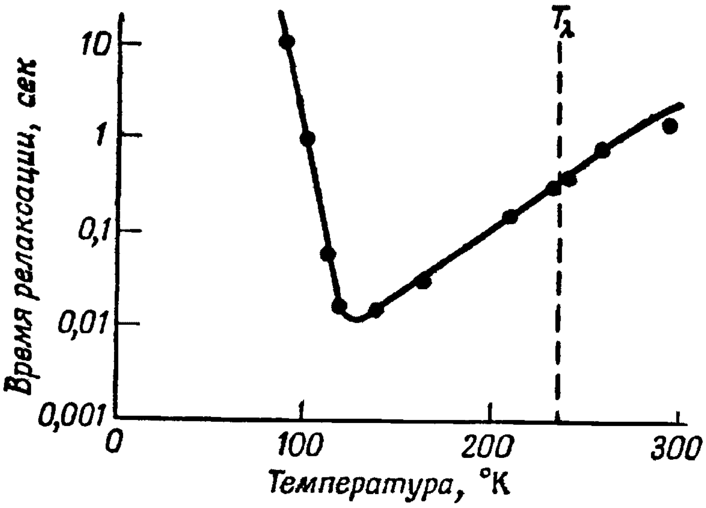
Если распространить ad hoc формулу (X.68) на случай, когда диполь-дипольные взаимодействия, усреднённые движением, не исчезают полностью, то получим

$$\delta\omega^2 = \delta\omega_0''^2 + \delta\omega_0'^2\,\frac{2}{\pi}\,\arg\operatorname{tg}(\alpha\delta\omega\tau_c). \tag{X.68a}$$

По сравнению с более строгим, подходом, развитым в разделах Б и В, применение формул (X.68) или (X.68a) имеет громадное преимущество в простоте, но страдает недостатком, заключающимся в том, что они не содержат сведений о форме линии.

Формулы такого типа, как (X.35) или (X.67), позволяют делать более детальные предсказания формы линии и самосогласованны в своей основе с моделью, выбранной для описания движения. Однако поскольку в выборе модели имеется некоторый произвол и поскольку простая формула (X.68) или (X.68a) достаточно хорошо удовлетворяет экспериментальным результатам, остаётся выяснить, оправдана ли затрата труда, связанного с использованием формул типа (X.35) и (X.67). Было бы интересным использовать некоторые старые экспериментальные результаты и выяснить, изменится ли заметным образом соотношение между τ_c и температурой T, следующее из формулы (X.68) или (X.68a).

Напротив, с каждой стороны переходной области и достаточно далеко от неё вычисление и измерение второго момента дают надёжные результаты. Так, например, из величины высоты высокотемпературного плато вытекает, что в галогенидах аммония происходит полная переориентация ионов аммония. Остальная часть ширины линии обусловлена межмолекулярными вкладами.



Фиг. 73. Изменение с температурой времени спин-решёточной релаксации для протонного магнитного резонанса в бромистом аммонии.

Изучению при помощи ядерного резонансного поглощения переориентирующих движений в твёрдых телах и их температурной зависимости было посвящено большое число работ. Некоторые ссылки на более ранние работы можно найти в [8, 9].

Известны более ранние исследования времён спин-решёточной релаксации. На фиг. 73 изображена температурная зависимость времени спин-решёточной релаксации для протонного магнитного резонанса в бромиде аммония [11]. Основным механизмом сужения резонансной линии протонов иона аммония является переориентация этого иона. В гл. VIII, § 7 было установлено, что время релаксации системы четырёх спинов $1/2$, расположенных в виде вращающегося тетраэдра, в очень хорошем приближении может описываться формулой (VIII.77), если пренебречь корреляциями, существующими между движениями различных спинов. Если предположить, что приведённая функция корреляции для переориентации иона аммония имеет форму $e^{-\tau/\tau_c}$, то упомянутая формула может быть переписана с помощью соотношения (VIII.105) в виде

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{5}\frac{\gamma^4\hbar^2}{b^6} I(I+1)\left(\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right), \tag{X.69}$$

или для $I = 1/2$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{10}\frac{\gamma^4\hbar^2}{b^6}\left(\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right),$$

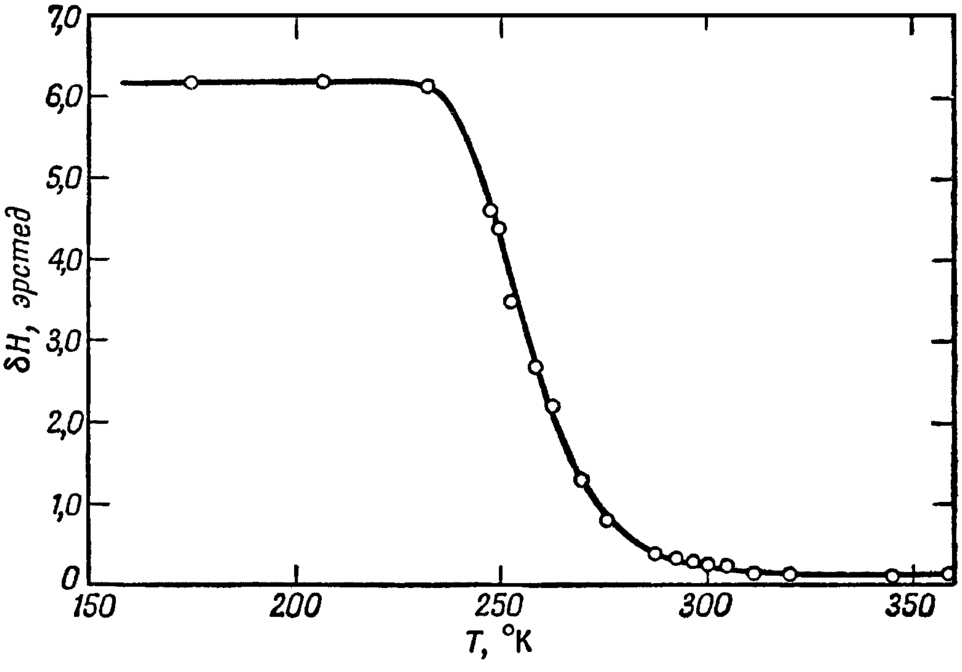
где b — расстояние между двумя протонами. Обратное время релаксации $1/T_1$ имеет максимум, а T_1 — минимум для $\omega\tau_c \approx 0{,}6$:

$$\frac{1}{(T_1)_{\text{мин}}} = \frac{9}{10}\frac{\gamma^4\hbar^2}{b^6}\frac{1{,}42}{\omega}. \tag{X.70}$$

Расстояние между протонами в NH_4Br может быть определено из измерений второго момента линии: оно равно $1{,}03\sqrt{8/3}$ Å(это расстояние N–H $= \sqrt{3/8}\,b$ в литературе принимается равным 1,03 Å). Для частоты $\omega = 2\pi \cdot 8{,}155$ *МГц*, применявшейся при измерениях в работе [11], выражение (X.70) даёт $(T_1)_{\text{мин}} = 1{,}6$ *мсек* вместо 10 *мсек*, как это видно на фиг. 73.

В другом эксперименте[1], выполненном на частоте 30 *МГц*, расхождение несколько меньше: $(T_1)_{\text{мин}}$ (эксп.) = 12,5 *мсек*, $(T_1)_{\text{мин}}$ (теор.) = 6 *мсек*. Поскольку T_1 изменяется

[1] *Sachs, Turner*, см. в [12].



Фиг. 74. Изменение с температурой ширины ядерной резонансной линии Li^7 в металле.

в тысячу или более раз и общий характер поведения T_1 как функции температуры согласуется с теорией, то совпадение по порядку величины наблюдаемого значения $(T_1)_{\text{мин}}$ и значения, вычисленного по (X.70), можно считать удовлетворительным.

Если вычислить τ_c из измеренного значения T_1 с помощью формулы (X.69) и построить зависимость $\ln \tau_c$ от $1/T$, то, если соотношение (X.66) справедливо, должна получиться прямая линия, а её наклон должен определить энергию активации U. С точностью до ошибок эксперимента зависимость $\ln \tau_c$ от $1/T$ действительно представляется прямой линией, и для NH_4Br получаем $U/k = 1800$ [11] (или 1870 [12]).

Определение τ_c на основе измерений T_1, позволяющее проследить изменение τ_c с температурой в интервале между $\tau_c \sim 10^{-3}/\omega$ и $\tau_c \sim 10^3/\omega$, несомненно, предпочтительнее определения τ_c по данным измерения ширины линии. В рассмотренных выше примерах ширина линии в высокотемпературной области достигает плато более низкого, чем для жёсткой решётки, но ещё вполне измеримого. Это интерпретировалось как следствие вкладов межмолекулярных взаимодействий, которые не могут быть усреднены за счёт вращения молекул. С другой стороны, во многих твёрдых телах, и в частности в металлах, не существует такого плато, и линия при высоких температурах становится особенно узкой, свидетельствуя о хорошем усреднении и межмолекулярного вклада. Последнее может происходить только в том случае, если молекулы (или атомы) диффундируют сквозь решётку. Этот процесс будет рассмотрен в следующем параграфе.

§ 7. ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ДИФФУЗИЯ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

В качестве примера подробно рассмотрим металлический литий, для которого как ширина линии, так и время спин-решёточной релаксации интенсивно изучались в широком интервале температур.

На фиг. 74 показано изменение ширины линии (между пиками производной) в зависимости от температуры в интервале между 150 и 350° K [13]. При более низких температурах экспериментальное значение второго момента линии согласуется с

точностью до экспериментальных ошибок с теоретическим значением для жёсткой решётки. При увеличении температуры начинается сужение линии, обусловленное движением, и при температуре около 20° С линия становится настолько узкой, что её действительная ширина маскируется различными приборными эффектами, такими, как неоднородность поля и его модуляция. К счастью, в рассматриваемом случае оказывается возможным провести исследование ширины линии до более высоких температур, используя метод спинового эха [14]. Выше 20° С линия сильно сужается, и из теории, рассмотренной в разделах Б и В настоящей главы, следует, что она имеет форму, очень близкую к лоренцевой. Затухание свободной прецессии в однородном магнитном поле или поведение огибающей эха в неоднородном поле должны быть близкими к экспоненциальному закону с постоянной времени T_2, которая связана с расстоянием δH между пиками производной следующим равенством:

$$\gamma\delta H = \frac{2}{\sqrt{3}}\frac{1}{T_2}.$$

С другой стороны, в переходной области, например между 240 и 300° K, форма линии должна изменяться, постепенно переходя от гауссовой для жёсткой решётки к лоренцевой форме. В принципе возможно (см. § 6), используя полуклассическую формулу (X.68) или более точную (X.35), определить изменение ширины линии в этой области и выяснить зависимость времени корреляции τ_c для диффузионного процесса от температуры. Однако мы рассмотрим поведение T_1 и T_2 в области температур выше 20° С, где линия имеет форму, очень близкую к лоренцевой, и интерпретация экспериментальных результатов проще.

Существуют два механизма, обусловливающих значения T_2 и T_1 в случае Li^7. Первым из них является взаимодействие ядерных спинов с электронами проводимости, которое было подробно рассмотрено в гл. IX. Вследствие малости времени корреляции для электронного поля в месте расположения ядра это поле обусловливает одинаковые вклады в $1/T_1$ и $1/T_2$:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_e = \left(\frac{1}{T_2}\right)_e.$$

Поведение $(1/T_1)_e$ хорошо известно: если игнорировать малые поправки, связанные с изменением плотности, то $(1/T_1)_e$ пропорционально абсолютной температуре и не зависит от ядерной частоты. Коэффициент пропорциональности может быть определён точно из измерений при низких температурах, когда трансляционная диффузия пренебрежимо мала и $1/T_1 = (1/T_1)_e$.

Вторым механизмом является диполь-дипольное спин-спиновое взаимодействие, которое зависит от времени благодаря диффузии атомов лития. Теоретическое изучение упомянутого взаимодействия относительно просто в области высоких температур и малых времён корреляции, т. е. в области, где ширина линии, соответствующая случаю жёсткой решётки, значительно больше суженной ширины: $\Delta\omega \sim \Delta\omega_0^2\tau_c$. Существуют условия, при которых изложенная в гл. VIII общая теория оказывается применимой, и по формулам (VIII.76) и (VIII.79) можно уверенно определить времена релаксации $(T_1)_d$ и $(T_2)_d$.

Тогда наблюдаемые времена релаксации T_1 и T_2 должны быть равны

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_e + \left(\frac{1}{T_1}\right)_d, \qquad \frac{1}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2}\right)_e + \left(\frac{1}{T_2}\right)_d.$$

Перейдём теперь к теоретической задаче вычисления спектральных плотностей $J_1(\omega)$ для случая диффузии в кристаллической решётке. Приближённое решение этой

задачи было дано в гл. VIII, § 7, в [см. (VIII.114)], где предполагалось, что движение атомов описывается уравнением диффузии $\partial p/\partial t = D\Delta p$, и вводилось расстояние наименьшего сближения d между атомами с целью избежать бесконечного значения спектральной плотности. Действительный процесс диффузии в кристаллической решётке может быть представлен как случайное движение, при котором атомы перескакивают из одного узла кристаллической решётки в соседний со средней частотой $1/\tau_r$. Чтобы выяснить, почему уравнение диффузии приводит к правильным выражениям для спектральных плотностей, входящим в выражения для времён релаксации, следует вспомнить, что это уравнение может быть получено путём перехода к предельному случайному процессу, когда длины отдельных «скачков» очень малы. В этом случае коэффициент диффузии D определяется из условия $\langle r^2\rangle = 6D\tau_r$, где $\langle r^2\rangle$ — среднеквадратичная длина скачка. Из интуитивных физических соображений ясно, что при вычислении $J(\omega)$ уравнение диффузии в хорошем приближении описывает случайный процесс для $\omega\tau_r \ll 1$, но не для $\omega\tau_r \geqslant 1$. Основной вклад в $J(\omega)$ связан с локальными полями, которые флуктуируют со скоростью, сравнимой с ω. Если $\omega\tau_r \ll 1$, то ближайшие соседи рассматриваемого спина относительно менее эффективны (вследствие слишком быстрого движения), чем спины, более удалённые от него. Вклад в $J(\omega)$ обусловлен большим числом спинов, поэтому дискретная природа случайного процесса относительно несущественна. С другой стороны, для $\omega\tau_r \geqslant 1$ преобладает влияние ближайших соседей и микроскопические детали процесса диффузии становятся существенными.

Спектральные плотности $J_i(\omega)$ были вычислены как для случая гранецентрированной, так и для случая объёмноцентрированной кубических решёток, исходя из модели, основанной на предположении о том, что вероятность перехода ядра в единицу времени в ближайшие соседние положения равна $1/\tau_r$ [7, 8]. Для спектральных плотностей функций корреляции были найдены следующие выражения:

$$\begin{aligned} J_2(\omega) &= 4J_1(\omega),\\ J_1(\omega) &= \frac{8\pi}{15}\,\frac{n\tau_r}{k^3 l^3}\,G\left(k, \frac{1}{2}\,\omega\tau_r\right), \end{aligned} \tag{X.71}$$

где

$$G(k,y) = \int\limits_0^\infty \left[J_{3/2}(kx)\right]^2 \frac{1-\dfrac{\sin x}{x}}{\left(1-\dfrac{\sin x}{x}\right)^2 + y^2}\,\frac{dx}{x}. \tag{X.72}$$

Отметим, что функцию Бесселя $J_{3/2}$ не следует смешивать со спектральными плотностями J_1 и J_2.

Для гранецентрированной решётки имеем $n = 4c/b^3$, где b — постоянная решётки, c — отношение числа ядерных спинов к числу узлов решётки, l — расстояние между ближайшими соседями, равное $b/\sqrt{2}$, $k = 0{,}743$. Функция $G(k,y)$ табулирована в работе [7].

Для объёмноцентрированной решётки имеем $n = 2c/b^3$, $l = b\sqrt{3/2}$, $k = 0{,}763$. Скорость релаксации $(1/T_1)_d$ определяется выражением

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d = \frac{3}{2}\,\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\left[J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)\right], \tag{X.73}$$

или, согласно (X.71),

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d = \frac{8\pi}{5}\,\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\frac{n}{k^3l^3\omega}\,\Phi(k,y), \qquad \text{(X.74)}$$

где

$$y = \frac{1}{2}\,\omega_0\tau_r, \qquad \Phi(k,y) = yG(k,y) + 4yG(k,2y).$$

К сожалению, в работах [7, 8] величина $1/T_1$ определяется неправильно, а именно как пропорциональная $J_1(\omega_0) + {}^1\!/\!_2\, J_2(2\omega_0)$; для объёмноцентрированной решётки приводятся таблицы функции

$$\Psi(k,y) = yG(k,y) + 2yG(k,2y), \qquad \text{(X.74а)}$$

а не $\Phi(k,y)$, входящей в (X.74).

Интересно сравнить результаты (X.71) и (X.72), которые следуют из формулы (VIII.114), основанной на применении уравнения диффузии, для двух предельных случаев: $\omega\tau_r \ll 1$, $\omega\tau_r \gg 1$. В качестве расстояния наименьшего сближения в уравнении диффузии примем расстояние l между двумя ближайшими соседями в кристаллической решётке [обозначенной в формуле (VIII.114) через d]. При $\omega\tau_r \ll 1$ формула для случайных переходов (X.71) приводит в случае гранецентрированной решётки к выражению

$$J_1(\omega) = J_1(0) = \frac{8\pi}{45}\,\frac{n}{lD}\,\frac{G(0)}{2k^3} \approx \frac{8\pi}{45}\,\frac{n}{lD}\cdot 0{,}75; \qquad \text{(X.74б)}$$

здесь для сравнения с результатами, основанными на использовании уравнения диффузии, положено $D = l^2/6\tau_r$. Приближённая формула (VIII.114) приводит к выражению

$$J_1(\omega) = J_1(0) = \frac{8\pi}{45}\,\frac{n}{lD}\cdot 0{,}4. \qquad \text{(X.74в)}$$

Как и следовало ожидать, серьёзное расхождение наблюдается для случая $\omega\tau_r \gg$ $\gg 1$. Формула для случайных переходов в гранецентрированной кубической решётке приводит к выражению

$$J_1(\omega) = 98{,}5b^{-6}\,\frac{8}{15\omega^2\tau_r}\,\frac{28Dn}{\omega^2 l^5}, \qquad \text{(X.75)}$$

где снова $D = l^2/6\tau_r$.

В предложенном ранее [1] способе оценки трансляционных спектральных плотностей произвольно предполагается, что функция корреляции для взаимодействия между спинами, разделёнными расстоянием r, пропорциональна $e^{-t/\tau}$; время корреляции τ представляет собой время, необходимое для того, чтобы спины разошлись на расстояние порядка r: $\tau = r^2/12D$ (множитель 12 вместо 6 связан с необходимостью учёта движения обоих спинов). Суммируя вклады от всех спинов вне сферы наименьшего сближения с радиусом l, для спектральной плотности получаем следующее выражение:

$$J_1(\omega) = \frac{16\pi}{15}\,n\int_l^\infty \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2}\,\frac{dr}{r^4} \qquad \text{(X.76)}$$

с

$$\tau = \frac{r^2}{12D}.$$

Принимая $\omega\tau \ll 1$, т. е. пренебрегая $\omega^2\tau^2$ в знаменателе (X.76), найдём

$$J_1(\omega) = J_1(0) = \frac{8\pi n}{45Dl} \cdot 0{,}5. \tag{X.77}$$

Это выражение находится в хорошем согласии как с (X.74б), так и с (X.74в).

При $\omega\tau \gg 1$ мы пренебрежём единицей в знаменателе (X.76) и найдём

$$J_1(\omega) = 2{,}56\pi \frac{Dn}{\omega^2 l^5}. \tag{X.77а}$$

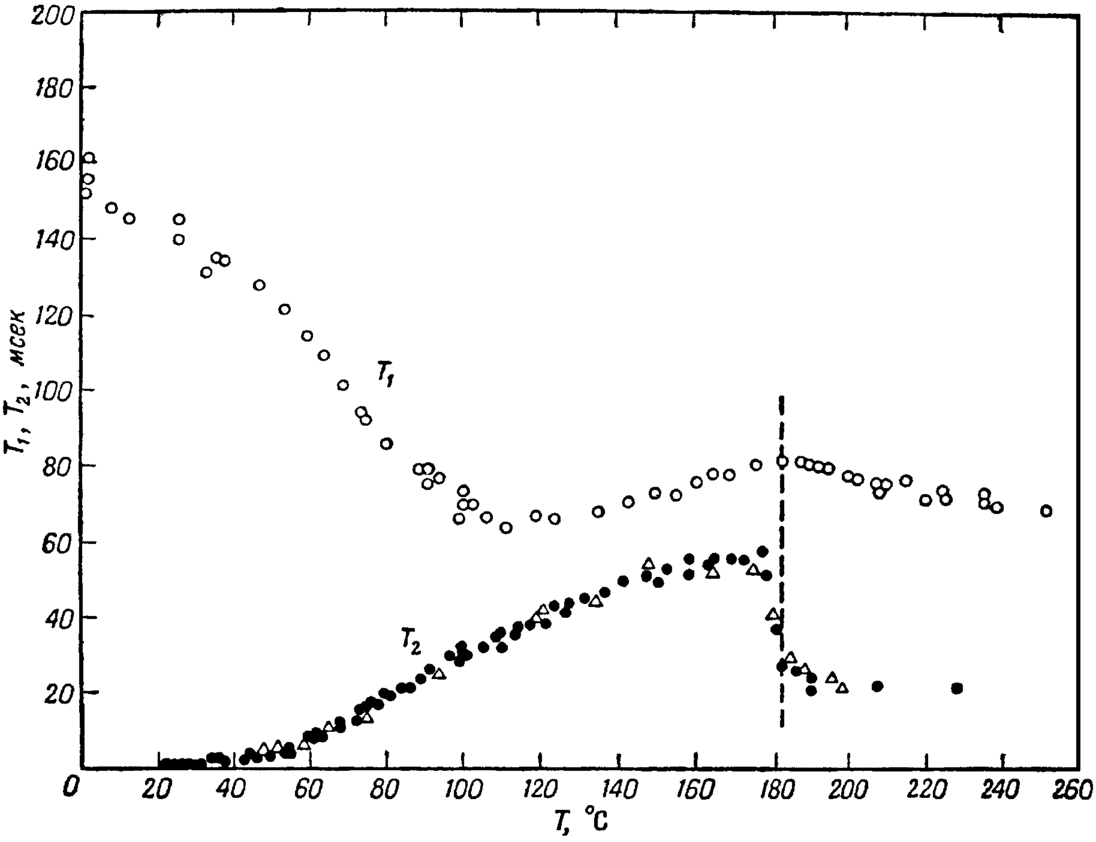
Хотя зависимость от ω^2 та же, что в (X.75), основанной на модели случайных переходов, однако числовой коэффициент отличается множителем

$$\frac{28}{2{,}56\pi} \approx 3{,}5.$$

Из проведённого сравнения трёх методов, использованных для вычисления спектральной плотности (метода случайных переходов, метода диффузионного уравнения, применяемого последовательным образом, и грубой модели Бломбергена, Парселла и Паунда [1]), вытекает, что для малых времён корреляции они согласуются между собой. Однако для больших времён корреляции необходимо принять во внимание микроскопические особенности диффузионного процесса и использовать модель случайных переходов, развитую в работе [7].

После сделанного отступления к теории трансляционной диффузии в кристаллической решётке обсудим результаты измерений T_1 и T_2 в Li^7. На фиг. 75 показана зависимость T_1 и T_2 от температуры для частоты 9 *МГц*. Если исключить необъяснённый спад в точке плавления, то имеет место непрерывное увеличение T_2 с температурой, что находится в согласии с формулой (VIII.79). Температурная зависимость времени T_1 выглядит иначе. Это связано, как мы отмечали выше, с двумя причинами: взаимодействием с электронами проводимости и диполь-дипольным спин-спиновым взаимодействием. Время T_1 при увеличении температуры в основном уменьшается (влияние электронов проводимости) и достигает минимума, подобного изображённому на фиг. 73 для NH_4Br, положение которого характеризуется очень быстро изменяющимся с температурой временем корреляции и который обусловлен диффузией.

Чтобы разделить упомянутые два механизма, время T_1 было измерено для трёх различных частот и построена зависимость T_1 от $1/T$ (фиг. 76). Если взаимодействие с электронами проводимости является единственным релаксационным механизмом, то кривая будет прямой линией. Видно, что, например, для частоты 9 *МГц* произведение $T_1 T$ равно 42,3 *сек·град* для обоих пределов экспериментальной области, а именно вблизи точки плавления при 180 и 20° С. Значение 42,3 для $T_1 T$ находится в хорошем согласии со значением $T_1 T = 43 \pm 2$, полученным из измерений при температуре жидкого гелия (ссылка [4], гл. IX), когда взаимодействие с электронами проводимости является единственным релаксационным механизмом. Это означает, что при 20 и 180° С вклады диффузии в $1/T_1$ пренебрежимо малы, диффузионное движение происходит либо слишком медленно, либо слишком быстро. Чтобы определить вклад $(1/T_1)_d$ в $1/T_1$, достаточно выделить из наблюдаемого значения $1/T_1$ величину $T/42{,}3$, связанную с электронами проводимости: проделаем такую операцию для 9 *МГц*: существует слабая и необъяснённая зависимость скорости релаксации $(1/T_1)_e$, обусловленной электронами проводимости от частоты (см. фиг. 76). Из полученной таким образом зависимости $(1/T_1)_d$ от температуры может быть выделена зависимость времени корреляции τ_r от температуры, если воспользоваться формулой (X.73) и числовыми значениями $\Phi(k, y)$. Способ выделения состоит в следующем:



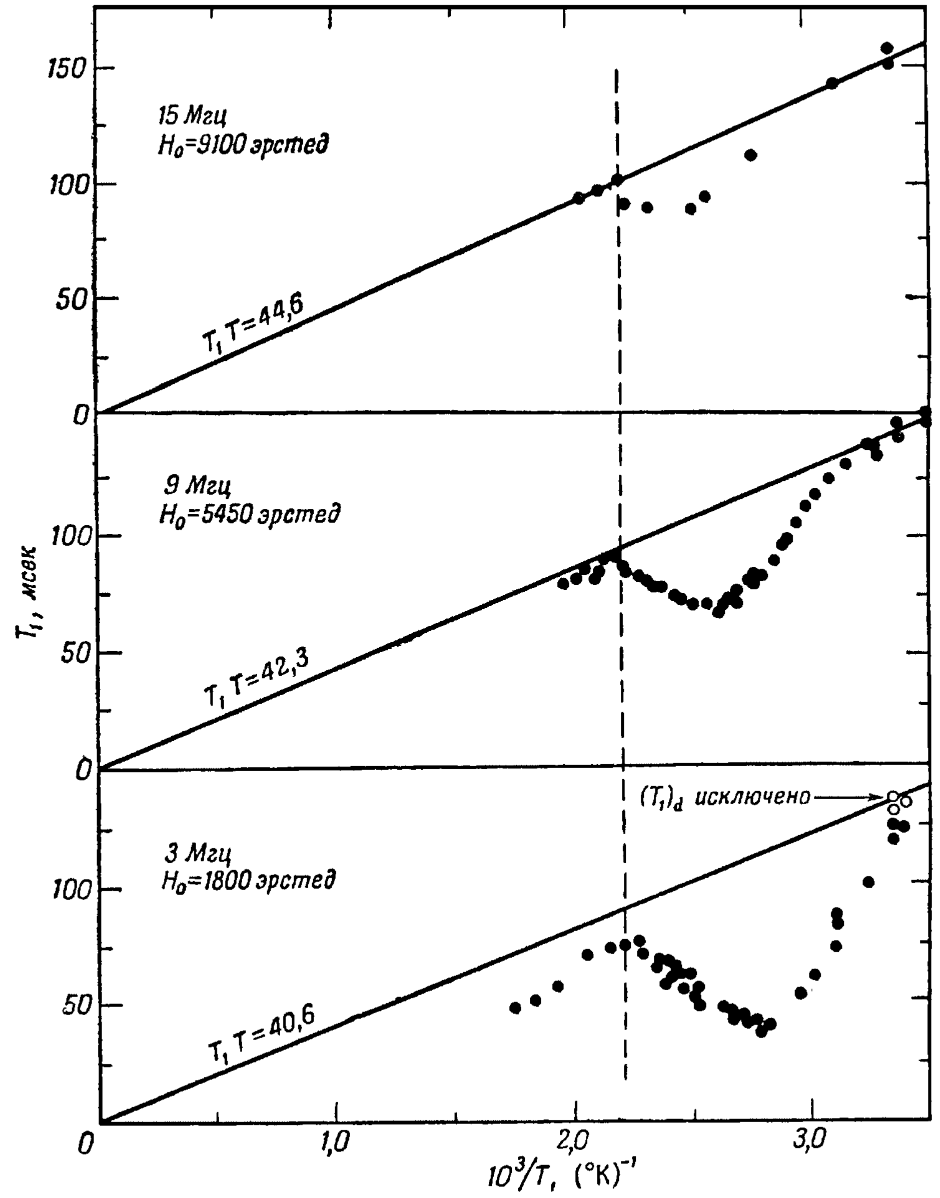
Фиг. 75. Изменение с температурой времён релаксации T_1 и T_2 для Li^7, измеренных в образце естественного происхождения при ларморовской частоте 9 *МГц*. Экспериментальные точки соответствуют: ○ — T_1, • — T_2 (метод двух импульсов), △ — T_2 (метод Карра и Парселла). Вертикальной пунктирной линией отмечена температура плавления.

пусть y_m — значение $y = {}^1\!/_2\,\omega\tau_r$, для которого $\Phi(k, y)$, определяемое формулой (X.74), максимально и, согласно (X.73), $(T_1)_d$ имеет минимум. Для каждой температуры T и для каждого наблюдаемого значения $(T_1)_d$ из соотношения

$$\frac{\Phi(y)}{\Phi(y_m)} = \frac{(T_1)_{d,\text{мин}}}{(T_1)_d}$$

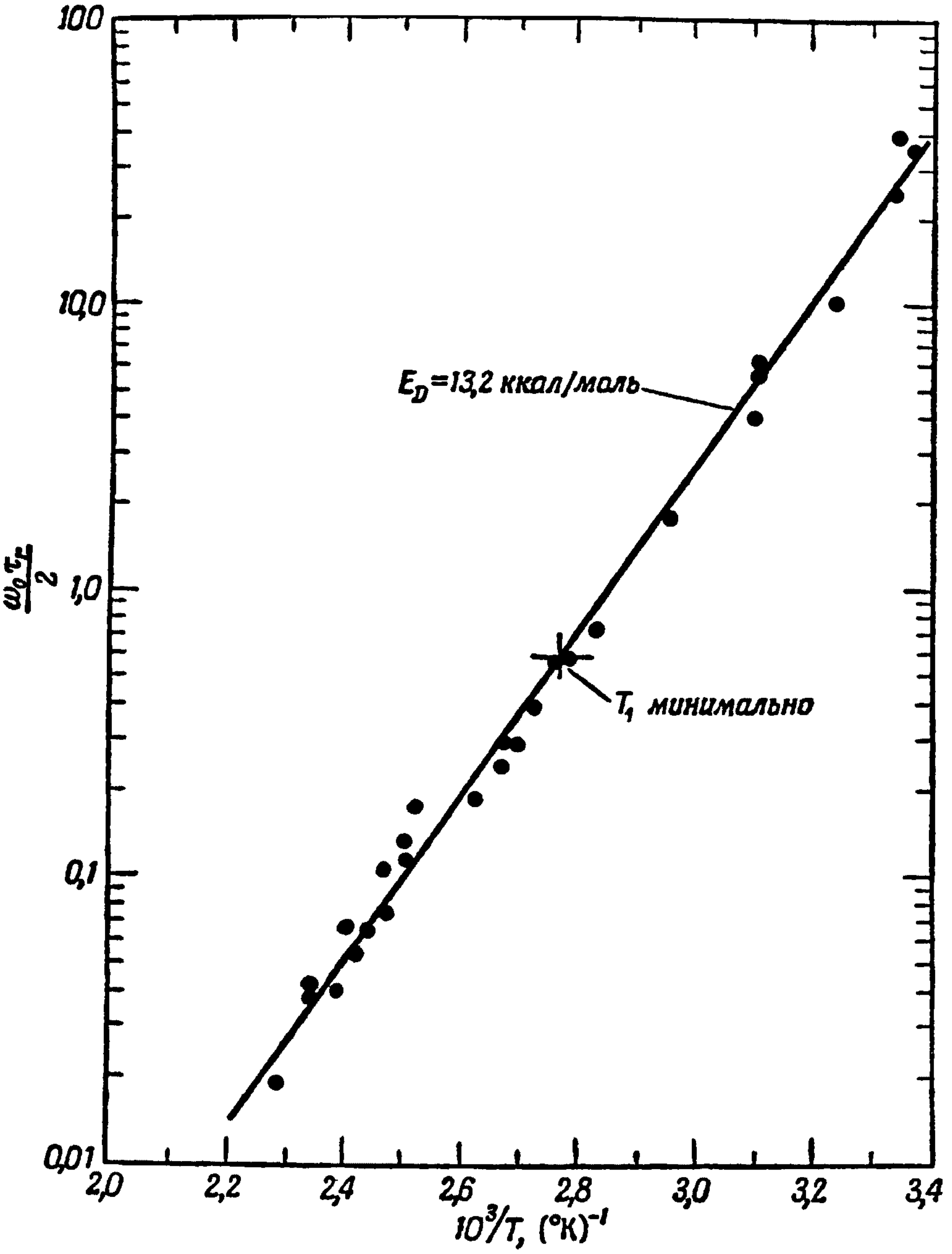
получается значение параметра $y = {}^1\!/_2\,\omega\tau_r$. Если построить график зависимости $\ln y = \ln({}^1\!/_2\,\omega\tau_r)$ от $1/T$, то должна получиться прямая линия с наклоном U/k, равным энергии активации, выраженной в градусах. На фиг. 77 приведён такой график, с помощью которого получено значение $U = 13{,}2$ *ккал/моль*. (В действительности же в работе [14] для рассмотренной процедуры была использована грубая функция $\Psi(k, y)$, определяемая (X.74a), но влияние разницы на определение U, вероятно, пренебрежимо мало.)

Строгая теория трансляционной диффузии, данная в работе [7], была также успешно применена для анализа данных измерений протонной релаксации в твёрдых растворах водорода в металлах, таких, как PdH, TiH и TaH [15]. Дальнейшие подробности влияния диффузии в Li^7, а также в других щелочных металлах могут быть найдены в работе [14]. Известно много примеров влияния трансляционной диффузии в кристаллах на магнитный резонанс. Упомянем, в частности, несовершенные ионные кристаллы, в которых исследовалось влияние диффузии ядер, а также различных дефектов решётки на резонанс Br и Na [16].



Фиг. 76. Зависимость от обратной температуры времени релаксации T_1 в Li^7 для трёх значений ларморовских частот. Данные исправлены с учётом зависимости T_1 от объёма, имеющей вид $T_1(V/V_{23})^{4/3}$, которая ожидается для релаксации электронов проводимости, рассматриваемых в приближении свободных электронов. Вертикальной пунктирной линией отмечена температура плавления.

В гл. VII было рассмотрено влияние дефектов решётки на форму линии в несовершенных кубических кристаллах. Относительное движение дефектов и ядерных спинов, вызванное изменением температуры, сильно сказывается на ширине и интенсивности линии и, возможно, на времени релаксации T_1 (не измеренного в описываемом эксперименте). Интерпретация полученных результатов оказывается значительно более трудной, чем для магнитных эффектов. Для магнитных взаимодействий отсутствию движения соответствует случай жёсткой решётки взаимодействующих спинов, которая достаточно хорошо изучена; рассматриваемому случаю соответствует несовершенный кристалл, влияние дефектов которого на резонансную линию хотя качественно и понятно, но рассчитать его трудно (см. гл. VII, § 3, б). В ещё большей степени вышесказанное относится и к движущимся дефектам. Мы не будем обсуждать



Фиг. 77. Зависимость от обратной температуры величины $1/2\,\omega_0\tau_r$ для Li^7 при ларморовской частоте 3 *МГц*. Сплошная линия отвечает $E_D = 13{,}2$ *ккал/моль*. Минимум $(T_1)_d$ определён на основе работы [7].

результатов работы [16], только заметим, что для объяснения наблюдаемых эффектов, например для брома, необходимо вводить антиэкранирующий коэффициент γ, имеющий порядок по крайней мере 20.

Е. ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ ДВИЖЕНИЙ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ НА ШИРИНУ И РЕЛАКСАЦИЮ КВАДРУПОЛЬНЫХ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ

Между влиянием движения решётки на ширину квадрупольной линии и аналогичным явлением для зеемановского резонанса существует одно важное различие. В последнем случае движение решётки не сказывается на зеемановском гамильто-

ниане $\mathscr{H}_0$ — главной части полного гамильтониана $\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1$, тогда как его влияние на гамильтониан возмущения $\mathscr{H}_1$ приводит к сужению резонансной линии. При квадрупольном же резонансе, когда по крайней мере часть основного спинового гамильтониана $\mathscr{H}_0$ определяется взаимодействием ядерного квадрупольного момента с градиентом локального электрического поля, этот гамильтониан сам зависит от движения решётки. Резонансная линия, бесконечно узкая в отсутствие движения, теперь имеет конечную ширину. В то же время движение решётки обеспечивает механизм релаксации ядерных спинов.

Среди различных видов движения, которые могут влиять на квадрупольный резонанс в твёрдом теле, мы рассмотрим два вида. К первому отнесём так называемые крутильные колебания, когда молекула или группа атомов совершает малые колебания вокруг положения устойчивого равновесия; ко второму — заторможенные вращения, когда молекула может иметь несколько эквивалентных или неэквивалентных положений в твёрдом теле, разделённых потенциальным барьером, и может совершать переходы из одного положения в другое с определённой скоростью.

Мы будем предполагать, что внешнее магнитное поле отсутствует (так называемый чистый квадрупольный резонанс). При таком условии в полукристаллических образцах можно наблюдать узкие линии. Наше последующее изложение основано на работе [17]; дальнейшие подробности могут быть найдены также в работе [10] гл. VII.

§ 8. КРУТИЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ

а. Спиновый гамильтониан

Для описания крутильных колебаний используется следующая очень простая модель [18]. В системе координат, связанной с молекулой, градиент электрического поля имеет цилиндрическую симметрию относительно оси OZ; движение указанной системы координат представляет собой поворот оси OZ на малый угол θ вокруг направления устойчивого положения Oz в плоскости, перпендикулярной оси Ox лабораторной системы координат. Упрощающие предположения о симметрии градиента поля и о вращении в плоскости позволяют вскрыть основные особенности процессов, приводящих к расширению линий и релаксации, не прибегая к слишком сложным вычислениям. Более точные предположения следует делать в случае сравнения теории и эксперимента на конкретных примерах.

Составляющие градиента электрического поля в системе координат, связанной с молекулой, имеют вид

$$V_{ZZ} = eq, \qquad V_{XX} = V_{YY} = -\frac{1}{2}\,eq; \tag{X.78}$$

они связаны с составляющими V_{xx} и т. д. в лабораторной системе координат посредством обычных коэффициентов тензора преобразования, которые для малых углов θ сводятся к следующим выражениям:

$$\begin{gathered} V_{zz} = eq\left(1 - \frac{3e\theta^2}{2}\right), \qquad V_{xx} = -\frac{1}{2}\,eq, \qquad V_{yy} = -\frac{1}{2}\,eq(1 - 3\theta^2), \\ V_{yz} = \frac{3eq\theta}{2}, \qquad V_{xz} = V_{xy} = 0. \end{gathered} \tag{X.79}$$

Теперь спиновый гамильтониан в лабораторной системе координат может быть

переписан, согласно (VII.22), в виде

$$\mathcal{H} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left\{\left(1-\frac{3\theta^2}{2}\right)\left(3I_z^2 - I[I+1]\right) - \frac{3\theta^2}{4}\left(I_+^2 + I_-^2\right) + 3\theta(I_zI_y + I_yI_z)\right\}. \tag{X.80}$$

Благодаря наличию флуктуаций θ гамильтониан $\mathcal{H}$ оказывается теперь зависящим от времени, причём зависимость имеет случайную природу, как и во многих подобных примерах движения решётки, рассмотренных ранее.

Гамильтониан $\mathcal{H}$ (X.80) может быть переписан в виде

$$\mathcal{H} = \overline{\mathcal{H}} + \left(\mathcal{H} - \overline{\mathcal{H}}\right),$$

где черта обозначает среднее, взятое по колебательному движению θ. Будем рассматривать средний гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}$ как новый невозмущённый гамильтониан вместо гамильтониана

$$\mathcal{H}_0 = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left(3I_z^2 - I[I+1]\right),$$

который соответствует отсутствию движения; тогда $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H} - \overline{\mathcal{H}}$ представляет зависящее от времени возмущение, ответственное за расширение линии и релаксацию.

Среднее значение $\overline{\theta}$ равно нулю, и последний член в фигурных скобках в (X.80) не даёт вклада в $\overline{\mathcal{H}}$. Второй член $-3/4\,\overline{\theta^2}(I_+^2+I_-^2)$, описывающий малое отклонение от цилиндрической симметрии, по крайней мере для полуцелых спинов изменяет энергию уровней $\overline{\mathcal{H}}$ во втором порядке только на величину, пропорциональную $(\overline{\theta^2})^2$, и для малых амплитуд колебаний может не учитываться. Остаётся первый член, который соответствует изменению эффективного градиента q и, таким образом, резонансных частот ω_m на величину $(1 - 3/2\,\overline{\theta^2})$. Можно ожидать, что $\overline{\theta^2}$ увеличивается при росте температуры, поэтому резонансные частоты должны и действительно уменьшаются при увеличении температуры, как это уже отмечалось при первых наблюдениях квадрупольного резонанса [19]. Так, например, резонансная частота Cl^{35} в $KClO_3$ уменьшается от 28,55 до 27,75 *МГц* при возрастании температуры от −77 до 85° С.

Если предположить, что вращательное движение описывается уравнением колебаний $I\ddot{\theta} + C\theta = 0$, так что энергия движения равна $1/2(C\theta^2 + I\dot{\theta}^2)$, то при высоких температурах $C\overline{\theta^2} = kT$ и изменение частоты с температурой определяется соотношением

$$-\frac{1}{\omega_m}\frac{d\omega_m}{dt} = \frac{3k}{2C}.$$

б. Ширина линии

Ширина линии определяется случайным гамильтонианом

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_1 = \mathcal{H} - \overline{\mathcal{H}} = A\Big\{&-\frac{3}{2}\left(\theta^2 - \overline{\theta^2}\right)\left(3I_z^2 - I[I+1]\right) - \\ &-\frac{3}{4}\left(\theta^2 - \overline{\theta^2}\right)\left(I_+^2 + I_-^2\right) + 3\theta(I_zI_y + I_yI_z)\Big\},\end{aligned} \tag{X.81}$$

где

$$A = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}.$$

Рассмотрим переход $|m\rangle \to |m-1\rangle$ с частотой

$$\omega_m = \frac{3A}{\hbar}(2m-1).$$

Существует другой переход $|-m\rangle \to |-(m-1)\rangle$, которому соответствует та же частота. Согласно общей теории, изложенной в разделе В, в этом случае можно ожидать, что форма линии должна представляться в виде суперпозиции двух лоренцевых кривых. Однако легко показать, что для полуцелых спинов два перехода $m \to (m-1)$ и $-m \to -(m-1)$ в действительности оказываются не связанными и все недиагональные матричные элементы матрицы R в уравнении (X.38), такие, как, например, $R_{m,(m-1);(-m),(-m+1)}$, для гамильтониана типа (X.81) равны нулю. Таким образом, каждый переход $m \to (m-1)$ соответствует «простой» линии, которая имеет форму простой лоренцевой кривой, а её ширина определяется общей формулой (X.45)

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_{m-1}}\right),$$

где $1/T_2'$ — так называемая адиабатическая ширина, а t_m и t_{m-1} — времена жизни состояний $|m\rangle$ и $|m-1\rangle$. Адиабатическая ширина определяется по (X.43a) $1/T_2' = \int\limits_0^\infty \overline{\omega(t)\omega(t-\tau)}\, d\tau$, где $\omega(t) = -{}^3\!/\!_2\, \omega_m(\theta^2 - \overline{\theta^2})$ представляет собой (как следует из (X.81)) отклонение мгновенной резонансной частоты от её среднего значения $\omega_m(1 - {}^3\!/\!_2\, \overline{\theta^2})$. Определим $K_{II}(\tau)$ как функцию корреляции случайной переменной $\theta^2(t) - \overline{\theta^2}$:

$$K_{II}(\tau) = \overline{\big(\theta^2(t) - \overline{\theta^2}\big)\big(\theta^2(t-\tau) - \overline{\theta^2}\big)}. \tag{X.82}$$

Спектральная плотность $J_{II}(\omega)$ определяется обычным соотношением

$$J_{II}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} K_{II}(\tau) e^{-i\omega\tau}\, d\tau. \tag{X.83}$$

(Будем писать J_{II}, а не J_2, чтобы избежать путаницы с различными плотностями, вводившимися ранее.) Пользуясь этими обозначениями, получим

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{9}{4}\,\omega_m^2 \int\limits_0^\infty \big(\theta^2(t) - \overline{\theta^2}\big)\big(\theta^2(t-\tau) - \overline{\theta^2}\big)\, d\tau = \frac{9}{8}\,\omega_m^2 J_{II}(0). \tag{X.84}$$

Определим также

$$K_I(\tau) = \overline{\theta(t)\theta(t-\tau)}, \qquad J_I(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} K_I(\tau) e^{-i\omega\tau}\, d\tau. \tag{X.85}$$

Из гамильтониана (X.81) для времени жизни t_m состояний $|m\rangle$ получим равенство

$$\begin{aligned} \frac{1}{t_m} = \frac{9A^2}{16\hbar^2}&\left[J_{II}(w_m')\left|\langle m|I_+^2|m-2\rangle\right|^2 + J_{II}(\omega_m'')\left|\langle m|I_-^2|m+2\rangle\right|^2\right] + \\ +\frac{9A^2}{4\hbar^2}&\left[J_I(w_m)\left|\langle m|I_zI_+ + I_+I_z|m-1\rangle\right|^2 + J_I(\omega_{m+1})\left|\langle m|I_zI_- + I_-I_z|m+1\rangle\right|^2\right], \end{aligned} \tag{X.86}$$

где

$$\omega_m' = \frac{E_m - E_{m-2}}{\hbar}, \qquad \omega_m'' = \frac{E_m - E_{m+2}}{\hbar}.$$

Аналогичная формула имеет место для $1/t_{m-1}$. Используем теперь эти формулы для специальных случаев $I = {}^3/_2$ $I = {}^5/_2$.

Случай $I = {}^3/_2$; имеем

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\omega^2}{2}\left[\frac{9}{4}\,J_{II}(0) + \frac{3}{8}\,J_{II}(\omega) + \frac{3}{2}\,J_I(\omega)\right]; \tag{X.87}$$

здесь $\omega = \omega_{3/2}$ — резонансная частота.

Случай $I = {}^5/_2$. Существует две резонансные частоты $\omega_{5/2}$ для перехода ${}^5/_2 \to {}^3/_2$ и $\omega_{3/2}$ для перехода ${}^3/_2 \to {}^1/_2$, причём $\omega_{5/2} = 2\omega_{3/2} = 2\omega$. Для перехода ${}^5/_2 \to {}^3/_2$ получаем

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\omega^2}{2}\left[10J_I(2\omega) + \frac{9}{8}\,J_{II}(\omega) + 2J_I(\omega) + \frac{5}{8}\,J_{II}(3\omega) + 9J_{II}(0)\right]. \tag{X.88}$$

Для перехода ${}^3/_2 \to {}^1/_2$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\omega^2}{2}\left[4J_I(\omega) + \frac{9}{4}\,J_{II}(\omega) + \frac{5}{8}\,J_{II}(3\omega) + 5J_I(2\omega) + \frac{9}{4}\,J_{II}(0)\right]. \tag{X.88a}$$

Действительно, естественно ожидать, что квадрупольные частоты малы по сравнению с обратными временами корреляции случайных колебаний, так что $J_I(\omega) \approx$ $\approx J_I(0) = J_I$; $J_{II}(\omega) \approx J_{II}(0) = J_{II}$. Тогда равенства (X.87), (X.88), (X.88a) приводятся к виду:

Случай $I = {}^3/_2$:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3\omega^2}{4}\left(J_I + \frac{7}{4}\,J_{II}\right). \tag{X.89}$$

Случай $I = {}^5/_2$:
для перехода ${}^5/_2 \to {}^3/_2$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\omega^2}{8}(48J_I + 43J_{II}), \tag{X.90}$$

для перехода ${}^3/_2 \to {}^1/_2$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\omega^2}{16}(72J_I + 41J_{II}). \tag{X.90a}$$

Приведённые формулы легко распространяются на случай более высоких спинов.

в. Время релаксации

Неадиабатическая часть случайного гамильтониана (X.81) описывает также спин-решёточную релаксацию. При квадрупольном резонансе, когда для $I > {}^3/_2$ уровни не эквидистантны, спин-спиновые взаимодействия не способны быстро устанавливать спиновую температуру и определение спин-решёточного времени релаксации не однозначно.

Вообще говоря, стремление населённостей уровней к тепловому равновесному значению не описывается одной экспонентой и не может быть выражено одним временем релаксации. Скорости изменения этих населённостей могут быть получены из общих уравнений (VIII.25) и (VIII.26б), где вероятности переходов $W_{\alpha\beta}$ вычисляются с помощью неадиабатической части гамильтониана (X.81).

В качестве примера рассмотрим спин $I = {}^3/_2$, когда, как исключение, может быть определено только одно время релаксации T_1. Пусть $n'_{3/2}, \ldots, n'_{-3/2}$ представляют собой

отклонения населённостей от их тепловых равновесных значений. Они подчиняются двум уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{dn'_{3/2}}{dt} &= -W_1(n'_{3/2} - n'_{1/2}) - W_2(n'_{3/2} - n'_{-1/2}), \\ \frac{dn'_{1/2}}{dt} &= -W_1(n'_{1/2} - n'_{3/2}) - W_2(n'_{1/2} - n'_{-3/2}) \end{aligned} \tag{X.91}$$

и двум аналогичным уравнениям для $n'_{-1/2}$ и $n'_{-3/2}$.

Вычитая второе уравнение (X.91) из первого, найдём

$$\frac{d}{dt}(n'_{3/2} - n'_{1/2}) = -2W_1(n'_{3/2} - n'_{1/2}) - W_2\big[(n'_{3/2} - n'_{1/2}) + (n'_{-3/2} - n'_{-1/2})\big].$$

Если для нарушения равновесия не применяется поляризованное строго по кругу радиочастотное поле, которое может привести к $(n'_{3/2} - n'_{1/2}) \neq (n'_{-3/2} - n'_{-1/2})$, то в любой момент времени будет выполняться равенство

$$n'_{3/2} - n'_{1/2} = n'_{-3/2} - n'_{-1/2}$$

и разность $n'_{3/2} - n'_{1/2}$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d}{dt}(n'_{3/2} - n'_{1/2}) = -2(W_1 + W_2)(n'_{3/2} - n'_{1/2}).$$

Определим $1/T_1$ как скорость изменения $(n'_{3/2} - n'_{1/2})$ (или $n_{3/2} - n_{1/2}$)

$$\frac{1}{T_1} = 2(W_1 + W_2). \tag{X.92}$$

Тогда из (X.81) немедленно получим

$$\begin{gathered} W_1 = \frac{3}{4}\,\omega^2 J_I(\omega), \qquad W_2 = \frac{3}{16}\,\omega^2 J_{II}(\omega), \\ \frac{1}{T_1} = \frac{3}{8}\,\omega^2\big[J_{II}(\omega) + 4J_I(\omega)\big]. \end{gathered} \tag{X.93}$$

г. Спектральные плотности

Наконец, чтобы получить некоторые сведения о природе спектральных плотностей J_I и J_{II}, следует выбрать для описания вращательного движения молекулы некоторую модель. Вращательное движение можно представить как движение некоторого квантовомеханического осциллятора, который благодаря взаимодействию с остальной частью решётки, играющей роль термостата, совершает частые переходы между различными энергетическими уровнями $(n + 1/2)\hbar\Omega$, где Ω — частота колебаний. Таким образом, время корреляции случайной переменной θ оказывается порядка времени жизни различных колебательных состояний.

В более общем (и более реальном) случае может быть рассмотрена система, состоящая из большого числа таких осцилляторов, связанных друг с другом и образующих периодическую решётку, и может быть установлено соотношение между спектральными плотностями J_I, J_{II} и рамановским спектром образца [20]. Ограничимся рассмотрением классической модели затухающего гармонического осциллятора, взаимодействующего с термостатом как с источником белого гауссова шума. Уравнение его движения (уравнение Ланжевена) может быть записано в виде

$$I\big(\ddot\theta + f\dot\theta + \Omega^2\theta\big) = F(t), \tag{X.94}$$

где $F(t)$ — случайная гауссова функция с белым спектром[1]. Согласно (X.94), $\theta(t)$ — также гауссова случайная функция. Последний результат в действительности является более общим, чем (X.94); это может быть продемонстрировано на примере более общей системы взаимодействующих гармонических осцилляторов, находящихся в тепловом равновесии [20]. Для гауссовых случайных функций, как можно показать, справедливо следующее соотношение между $K_I(\tau)$ и $K_{II}(\tau)$:

$$K_{II}(\tau) = 2\big[K_I(\tau)\big]^2, \tag{X.95}$$

откуда для спектральных плотностей получаются соотношения-свёртки

$$\begin{aligned} J_{II}(\omega) &= \frac{1}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} J_I(\omega')J_I(\omega-\omega')\,d\omega', \\ J_{II}(0) &= \frac{1}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \big[J_I(\omega')\big]^2\,d\omega'. \end{aligned} \tag{X.96}$$

После простых преобразований из (X.94) находим

$$J_I(\omega) = 2f\Omega^2\,\frac{\overline{\theta^2}}{\big(\omega^2-\Omega^2\big)^2 + f^2\omega^2}, \tag{X.97}$$

что, согласно (X.96), приводит к

$$J_{II}(0) = \frac{2}{f}\big(\overline{\theta^2}\big)^2; \tag{X.98}$$

для отношения $J_{II}(0)/J_I(0)$ получаем

$$\frac{J_{II}(0)}{J_I(0)} = \left(\frac{\Omega}{f}\right)^2\overline{\theta^2}. \tag{X.99}$$

Если отношение $(\Omega/f)^2$ является большим числом, т. е. если спектр частот крутильных колебаний относительно узок, то можно ожидать, что, пока $\overline{\theta^2}$ исчезающе мало, J_{II} много больше J_I. В этом случае, если пренебрегать J_I по сравнению с J_{II}, то для спинов $3/2$ и $5/2$ могут быть получены следующие интересные соотношения между различными временами релаксации.

Спин $I = 3/2$; из (X.89) и (X.93) следует

$$\frac{1}{T_2} = \frac{7}{2}\,\frac{1}{T_1}. \tag{X.100}$$

Спин $I = 5/2$; из (X.90) и (X.90a) для отношения ширин двух резонансных линий получаем

$$\frac{(1/T_2)_{5/2}}{(1/T_2)_{3/2}} = \frac{86}{41} = 2{,}1. \tag{X.101}$$

Для большинства йодистых соединений наблюдаемое отношение ширин двух резонансных линий примерно равно двум в согласии с (X.101) [22].

На этом мы закончим описание теории влияния крутильных колебаний на квадрупольный резонанс. Целью было не столько объяснение известных экспериментальных результатов, сколько наиболее простое и согласованное описание уширения за счёт движения и релаксации при квадрупольном резонансе.

[1]Общую теорию случайных функций можно найти в работе [21].

§ 9. ЗАТОРМОЖЕННЫЕ ВРАЩЕНИЯ

Заторможенные вращения имеют для квадрупольного резонанса (как в отсутствие магнитного поля, так и при его наличии) гораздо большее значение, чем для магнитного зеемановского резонанса, ибо, как показано выше, такое движение оказывает влияние на основной гамильтониан $\mathscr{H}_0$. По существу представляют интерес два случая, когда резонанс может наблюдаться: очень быстрое и очень медленное движения.

а. Быстрое движение

Предположим, что молекула или группа атомов может занимать несколько эквивалентных положений в кристалле и переходить из одного положения в другое со скоростью $1/\tau$. Для каждого из этих положений спиновый гамильтониан $\mathscr{H}_0$ представляется различными операторами $\mathscr{H}_0^a$, $\mathscr{H}_0^b$ и т. д. Последние в отсутствие магнитного поля обладают одинаковым спектром, но в присутствии поля имеют, вообще говоря, различные собственные состояния (пока зеемановская энергия значительно больше энергии квадрупольного взаимодействия). Если скорость переходов $1/\tau$ много больше частот переходов между уровнями для спинового гамильтониана, то поведение ядерного спина определяется только гамильтонианом $\overline{\mathscr{H}_0}$ с частотами переходов, отличающимися от частот $\mathscr{H}_0^a$, $\mathscr{H}_0^b$ и т. д. В этом случае резонансный спектр сильно отличается от спектра в отсутствие движения.

Предположим для простоты, что существует P положений, в которых спин «чувствует» симметричные градиенты поля $V_{ZZ} = -eq$, относительно осей OZ_1, OZ_2, ..., OZ_p, образующих одинаковый угол θ с осями вращения Oz и углы φ_1, ..., φ_p с плоскостью xOz лабораторной системы координат $Oxyz$.

Составляющие градиента поля, которые спин «чувствует», когда молекула находится в положении P, могут быть выражены в лабораторной системе координат $Oxyz$ с помощью обычных формул:

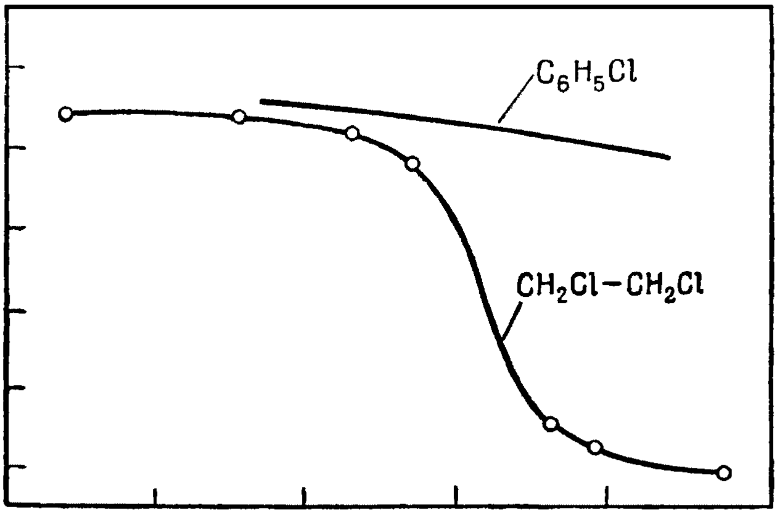
$$\begin{aligned} V_{xx} &= \frac{1}{2}\, eq\big(3\sin^2\theta\cos^2\varphi - 1\big), & V_{zx} &= \frac{3}{2}\, eq\sin\theta\cos\theta\cos\varphi,\\ V_{yy} &= \frac{1}{2}\, eq\big(3\sin^2\theta\sin^2\varphi - 1\big), & V_{zy} &= \frac{3}{2}\, eq\sin\theta\cos\theta\sin\varphi,\\ V_{zz} &= \frac{1}{2}\, eq\big(3\cos^2\theta - 1\big), & V_{xy} &= \frac{3}{2}\, eq\sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi. \end{aligned} \tag{X.102}$$

При переходе молекулы в другое положение угол φ в (X.102) изменяется и значения составляющих градиентов, усреднённых по возможным значениям φ, равны

$$\begin{aligned} &\overline{V}_{zz} = V_{zz} = \frac{1}{2}\, eq\big(3\cos^2\theta - 1\big) = -2\overline{V}_{xx} = -2\overline{V}_{yy},\\ &\overline{V}_{zx} = \overline{V}_{zy} = \overline{V}_{xy} = 0. \end{aligned} \tag{X.103}$$

Средний градиент поля, который «чувствует» спин, имеет аксиальную симметрию относительно оси вращения, следовательно, квадрупольные частоты уменьшаются в отношении $\tfrac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$.

Как и в задаче о крутильных колебаниях, зависящая от времени часть $V_{ij} - \overline{V}_{ij}$ градиента определяет уширение; соответствующая ему ширина линии может быть вычислена теми же методами, что и в случае крутильных колебаний. Здесь следует заметить, что адиабатическая ширина $1/T_2'$, обусловленная флуктуациями, равна нулю при резонансной частоте, ибо $V_{zz} = \overline{V}_{zz}$.



Фиг. 78. Быстрое изменение квадрупольной частоты в CH_2Cl-CH_2Cl, обусловленное заторможенным вращением, имеющим место между 140 и 180° K. Для сравнения приведено медленное изменение квадрупольной частоты хлора в C_6H_5Cl.

Вычисление ширины линии не представляет труда; мы приведём только очень простой результат, который пригоден для спина $I = 3/2$ [17]:

$$\frac{1}{T_2} = \omega^2\tau\sin^2\theta. \tag{X.104}$$

Изменение квадрупольной частоты, обусловленное заторможенными вращениями, было обнаружено в трансдихлорэтане CH_2Cl-CH_2Cl, где в области от 140 до 180° K наблюдалось изменение квадрупольной частоты хлора более чем на 10% [23]. Результаты представлены на фиг. 78, на котором для сравнения приведено более медленное изменение частоты хлора в C_6H_5Cl. Если предполагать, что происходит вращение вокруг осей Cl—Cl, которые составляют угол $\theta = 19°16'$ с направлением двух связей C—Cl, то множитель $1/2(1-3\cos^2\theta)$ хорошо описывает наблюдаемое уменьшение частоты. В промежуточной области обнаружить линию невозможно, так как происходит сильное уширение благодаря вращению, которое нельзя считать ни быстрым, ни медленным по сравнению с квадрупольной частотой.

Перескакивание молекулы между двумя эквивалентными положениями наблюдалось также при дейтронном резонансе в монокристалле $Li_2SO_4 \cdot D_2O$ [24]. Экспериментальные результаты могут быть объяснены в предположении, что молекулы D_2O переворачиваются на 180° относительно биссектрисы угла DOD. Поскольку эксперимент выполнялся в сильных магнитных полях (6381 *эрстед*), двухспиновые гамильтонианы $\mathcal{H}_a$ и $\mathcal{H}_b$, соответствующие двум положениям молекулы, вообще говоря, имеют неодинаковый спектр. При низкой температуре (−125° C), когда переворачивания не происходят, наблюдается четыре пары линий. Последнее согласуется с тем, что в единичной ячейке имеется две молекулы тяжёлой воды, два дейтрона на молекулу, а дейтрону в сильном магнитном поле соответствуют две линии, возникающие при двух переходах $1 \to 0$ и $0 \to -1$ для проекции спина $I_z = m$, которая квантуется вдоль направления магнитного поля. Спектры, наблюдавшиеся для различных ориентаций кристалла, находятся в согласии с предположением о том, что составляющие квадрупольных тензоров вдоль направления связи OD молекулы максимальны, постоянная квадрупольной связи $e^2qQ/\hbar$ равна 237 ± 10 *кГц* и коэффициент асимметрии η равен 0,14+0,04.

При комнатной температуре наблюдается только две пары линий (по одной для каждой молекулы воды). Для каждой молекулы тензор квадрупольного взаимодействия имеет максимальную составляющую, перпендикулярную к плоскости DOD; минимальная составляющая, лежащая в плоскости DOD, направлена по биссектрисе угла DOD. Экспериментальные значения

$$\frac{e^2qQ}{\hbar} = 123 \pm 3 \text{ кГц}, \qquad \eta = 0{,}80 \pm 0{,}02$$

находятся в хорошем согласии с полученными после тензорных преобразований величинами, найденными при низких температурах. При комнатной температуре предполагается существование быстрого 180°-ного переворачивания, описанного выше. Интересно заметить, что такое переворачивание *не изменяет* магнитного спин-спинового взаимодействия и, таким образом, не может наблюдаться в $Li_2SO_4 \cdot H_2O$.

б. Медленное движение

В разделе Г рассматривалась система спинов, характеризующаяся несколькими резонансными частотами, и для простоты предполагалось, что соответствующие этим частотам резонансные линии являются бесконечно узкими. Система спинов переходит от одной резонансной частоты к другой случайным образом со средней скоростью $1/\tau$. Если $1/\tau$ значительно меньше разности между этими частотами, то каждая линия расширяется на величину порядка $1/\tau$. В случае, когда молекула совершает переходы между эквивалентными положениями, для которых постоянные квадрупольной связи, а следовательно, и резонансные частоты имеют одинаковые значения, задача несколько изменяется. В противоположность случаю, рассмотренному в разделе Г, изменяются не собственные значения спинового гамильтониана, а скорее его собственные состояния (оба изменения происходят в присутствии магнитного поля). Общая задача вычисления формы линии, которая в рассматриваемом случае оказывается значительно труднее, чем в предыдущем (это объясняется тем, что гамильтонианы $\mathscr{H}_0^a$, $\mathscr{H}_0^b$, соответствующие различным положениям, не коммутируют), может быть сформулирована следующим образом.

Форма линии поглощения $I(\omega)$ является Фурье-преобразованием функции $G(t) = \langle I_x(t)I_x\rangle$, где $I_x(t)$ определяется из следующих соображений. Предположим, что с момента времени $t = 0$ молекула находится t_1 *сек* в положении a, t_2 *сек* — в положении b, t_3 *сек* — в положении a и т. д., при этом $t = t_1 + t_2 + \ldots + t_n$ (для простоты предполагается, что существует только два положения). Тогда

$$I_x(t) = \overline{e^{i\mathscr{H}_a t_n} \ldots e^{i\mathscr{H}_b t_2} e^{i\mathscr{H}_a t_1} I_x e^{-i\mathscr{H}_a t_1} e^{-i\mathscr{H}_b t_2} \ldots e^{-i\mathscr{H}_a t_n}}, \tag{X.105}$$

где среднее берётся по всем распределениям интервалов $t_1, \ldots, t_n$ внутри промежутка времени $(0 \to t)$ с $\overline{t_1} = \overline{t_2} = \ldots = \overline{t_n} = \tau$ (гамильтониан для первого t_1 и последнего интервала t_n соответствует либо $\mathscr{H}_a$, либо $\mathscr{H}_b$). Хотя на первый взгляд кажется, что резонансная кривая должна иметь лоренцеву форму с шириной порядка $1/\tau$, в действительности же вычисление её формы представляет значительную трудность и может быть строго выполнено только в специальных случаях.

Рассмотрим пример, который, хотя и не представляет физического интереса, но позволяет получить очень простой результат: спин I имеет два положения a и b, в которых он «чувствует» магнитные поля $\mathbf{H}_a$ и $\mathbf{H}_b$ равной величины, но разных направлений, например перпендикулярных друг другу; он переходит из одного положения в другое со средней скоростью $1/\tau$. Задача является простой, так как движение вектора ядерной намагниченности описывается классическим уравнением. Определим

$\mathbf{M}_a(t)$ и $\mathbf{M}_b(t)$ как намагниченности спинов, которые находятся в момент времени t соответственно в положениях a и b. Очевидно, справедливы следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{M}_a}{dt} &= \gamma[\mathbf{M}_a \times \mathbf{H}_a] - \frac{\mathbf{M}_a - \mathbf{M}_b}{\tau}, \\ \frac{d\mathbf{M}_b}{dt} &= \gamma[\mathbf{M}_b \times \mathbf{H}_b] - \frac{\mathbf{M}_b - \mathbf{M}_a}{\tau}. \end{aligned} \tag{X.106}$$

Элементарное вычисление показывает, что составляющая $(\mathbf{M}_a+\mathbf{M}_b)_x$ вектора ядерной намагниченности вдоль оси Ox, перпендикулярная $\mathbf{H}_a$ и $\mathbf{H}_b$, имеет вид $e^{-t/2\tau}\cos(\omega t + \varphi)$, где $\omega = -\gamma|H_a| = -\gamma|H_b|$, и что линия представляет собой простую лоренцеву кривую с шириной $1/2\tau$.

Приведём результаты, полученные в [17], для задачи, которая может относиться к такой группе атомов как CCl_3. Ось симметрии аксиального квадрупольного градиента поля, которое «чувствует» спин $^3/_2$, случайным образом ориентирована в любом из трёх эквивалентных направлений относительно оси заторможенного вращения (направление трёх связей C—Cl).

Для поликристаллического образца линия представляет собой суперпозиции лоренцевых кривых, и функция формы пропорциональна выражению

$$\frac{4}{(\omega-\omega_0)^2+\left(\frac{4}{3}\lambda\right)^2}+\frac{56}{(\omega-\omega_0)^2+\left(\frac{7}{6}\lambda\right)^2}+\frac{20}{(\omega-\omega_0)^2+\left(\frac{5}{6}\lambda\right)^2}+\frac{4}{(\omega-\omega_0)^2+\left(\frac{2}{3}\lambda\right)^2}, \tag{X.107}$$

где $\lambda = 1/\tau$.

Упомянутые вычисления являются сложными и получение результата (X.107) в замкнутой форме сопряжено с значительными математическими трудностями.

ГЛАВА XI

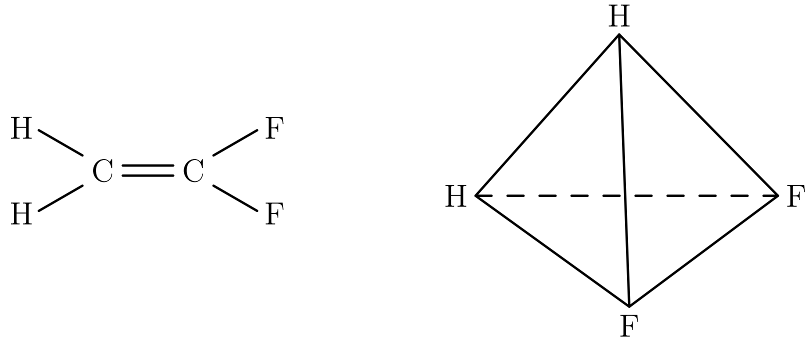
МУЛЬТИПЛЕТНАЯ СТРУКТУРА РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ В ЖИДКОСТЯХ

А. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ, НАБЛЮДАЕМЫЕ МЕТОДАМИ НЕПРЕРЫВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

В гл. VI было показано, что в диамагнитных жидкостях электронно-ядерные взаимодействия совместно с быстрым движением приводят к изотропным сдвигам резонансных частот ядерных спинов δ (химические сдвиги), пропорциональным внешнему полю, и к билинейным, скалярным, не зависящим от поля спин-спиновым взаимодействиям вида $\hbar J(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2)$. Благодаря этим эффектам одиночная ядерная резонансная линия может расщепиться в спектр из многих линий с различными расстояниями между ними, интенсивностями и ширинами. В настоящей главе мы хотим показать, каким образом эти иногда сложные спектры могут быть расшифрованы с помощью метода спинового гамильтониана, содержащего определённые выше постоянные δ и J.

Для стройности последующего изложения введём несколько определений. Рассмотрим ядерные спины в молекуле, которые имеют одну и ту же ларморовскую частоту во внешнем поле H_0. Для этого надо, чтобы они принадлежали не только к одному и тому же сорту изотопов, но и обладали одним и тем же химическим сдвигом. Указанные требования будут выполнены, если положения ядерных спинов в молекуле могут быть совмещены при преобразовании группы симметрии молекулы. Такие спины мы будем называть «изохронными».

Рассмотрим группу G изохронных спинов. Спины этой группы будут называться «эквивалентными», если любой спин молекулы, не принадлежащей этой группе, характеризуется одной и той же постоянной взаимодействия по отношению ко всем спинам группы. Например, два изохронных протона дифторметана CH_2F_2 эквивалентны, а дифторэтилена $C_2H_2F_2$, в котором каждому фтору соответствуют различные постоянные взаимодействия с двумя протонами (фиг. 79),— неэквивалентны. Из определения эквивалентных спинов не вытекает, что взаимодействие между всеми спинами внутри группы G должно быть одинаковым. Например, молекула BrF_5 имеет форму пирамиды с ядром фтора в вершине и четырьмя ядрами фтора по углам квадратного основания. Как следует из данного выше определения, эти четыре ядра



Фиг. 79. Структура дифторэтилена.

являются изохронными и эквивалентными, хотя взаимодействие между атомами фтора, находящимися на одной стороне квадрата, отличается от взаимодействия между атомами фтора, находящимися на диагонали.

Основанием для введения определения эквивалентных спинов является следующая теорема [1].

Скалярное взаимодействие между эквивалентными спинами не может быть обнаружено в эксперименте по ядерному резонансу.

Пусть $I_1, \ldots, I_p, \ldots, I_n$ — эквивалентные спины группы G, а $I'_1, \ldots, I'_{q'}, \ldots, I'_{n'}$ — все другие спины молекулы. При наличии однородного магнитного поля H (которое может быть любой комбинацией постоянного и радиочастотного полей) гамильтониан $\hbar\mathscr{H}$ системы спинов можно записать в виде

$$\hbar\mathscr{H} = -\gamma\hbar(\mathbf{H}\cdot\mathbf{I}) + \hbar\sum_{p<q} J_{pq}(\mathbf{I}_p\cdot\mathbf{I}_q) + \left(\mathbf{I}\cdot\sum_{q'}\hbar J_{q'}\mathbf{I}'_{q'}\right) + \hbar\mathscr{H}_1(I'), \tag{XI.1}$$

где $\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 + \ldots + \mathbf{I}_n$, а $\hbar\mathscr{H}(I')$ — часть гамильтониана, не зависящая от спинов I_p. Эквивалентность спинов I_p проявляется в том, что взаимодействие спина $I'_{q'}$ со всеми спинами I_p описывается одной постоянной $J_{q'}$. Оператор $\mathscr{H}_a = \sum\limits_{p<q} J_{pq}(\mathbf{I}_p\cdot\mathbf{I}_q)$ коммутирует со всеми другими членами $\mathscr{H}$. Введём оператор $\mathscr{H}_b = \mathscr{H} - \mathscr{H}_a$ и функцию Φ, которую определим с помощью выражения $\Psi = \exp(-i\mathscr{H}_a t)\Phi$. Тогда уравнение Шредингера

$$i\,\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (\mathscr{H}_a + \mathscr{H}_b)\Psi$$

благодаря условию $[\mathscr{H}_a, \mathscr{H}_b] = 0$ примет для Φ вид

$$i\,\frac{\partial\Phi}{\partial t} = \mathscr{H}_b\Phi. \tag{XI.2}$$

В гл. IV показано, что сигнал, наблюдаемый в эксперименте по ядерному резонансу, пропорционален

$$S = \frac{d}{dt}\big\langle\Psi(t)\big|\mathscr{M}_x\big|\Psi(t)\big\rangle = \frac{d}{dt}\big\langle\Phi(t)\big|e^{i\mathscr{H}_a t}\mathscr{M}_x e^{-i\mathscr{H}_a t}\big|\Phi(t)\big\rangle,$$

где $\mathscr{M}$ — оператор полного магнитного момента ядер образца. Поскольку $\mathscr{M}_x = \gamma\hbar I_x + f(I')$, то $\mathscr{M}_x$ коммутирует с $\mathscr{H}_a$, и поэтому

$$S = \frac{d}{dt}\big\langle\Phi(t)\big|\mathscr{M}_x\big|\Phi(t)\big\rangle. \tag{XI.3}$$

Сигнал полностью определён, если известна функция $\Phi(t)$, не зависящая, согласно (XI.2), от $\mathscr{H}_a$; поэтому сам сигнал также не зависит от $\mathscr{H}_a$ и постоянные взаимодействия J_{pq} между эквивалентными спинами не могут быть обнаружены. Отсюда ясно, почему в гл. VI вычислялась постоянная взаимодействия J для молекулы HD, а не для H_2, где оно не может наблюдаться.

В гл. VI, Б, § 5 при обсуждении эксперимента на твёрдом йоде упоминалось, что полученные результаты не могли быть объяснены наличием изотропного взаимодействия $\hbar J(\mathbf{I}_1\cdot\mathbf{I}_2)$ между спинами двух ядер йода в молекуле. Возможность наблюдения такого взаимодействия не противоречит настоящей теореме, ибо упомянутый эксперимент выполнялся на твёрдом образце и полный гамильтониан включал в себя гамильтониан квадрупольного взаимодействия $a(I_{1z}^2 + I_{2z}^2)$, который не коммутирует с гамильтонианом скалярного взаимодействия $\hbar J(\mathbf{I}_1\cdot\mathbf{I}_2)$.

Теперь рассмотрим несколько примеров мультиплетной структуры.

§ 1. СЛУЧАЙ $J \ll \delta$

Рассмотрим две группы G и G' эквивалентных спинов I_k и $I'_{k'}$ с постоянной взаимодействия J, значительно меньшей, чем разность их ларморовских частот $\delta = (\gamma - \gamma')H_0$. Такое условие будет выполняться каждый раз, когда эти две группы состоят из разных сортов ядерных спинов (за возможным исключением чрезвычайно слабых полей порядка земного поля). Гамильтониан, в котором, согласно предыдущей теореме, опущены несущественные члены, имеет вид

$$\hbar\mathscr{H} = -(\gamma\hbar I_z + \gamma'\hbar I'_z)H_0 + \hbar J(\mathbf{I}\cdot\mathbf{I}'), \tag{XI.4}$$

где принято $H_0|\gamma - \gamma'| \gg J$ и $\mathbf{I} = \sum\limits_k \mathbf{I}_k$, $\mathbf{I}' = \sum\limits_{k'} \mathbf{I}'_{k'}$. Постоянные экранирования σ и σ' предполагаются включёнными в γ и γ'. Для нахождения собственных значений (XI.4) можно воспользоваться теорией возмущений. В первом порядке часть гамильтониана, соответствующая слабому взаимодействию $\hbar J(\mathbf{I}\cdot\mathbf{I}')$, заменяется выражением $\hbar J I_z I'_z$, которое коммутирует с основной частью гамильтониана $-(\gamma\hbar I_z + \gamma'\hbar I'_z)H_0$. В этом случае энергетические уровни системы определяются соотношением

$$\hbar E_{MM'} = -(\gamma\hbar H_0 M + \gamma'\hbar H_0 M') + \hbar J M M', \tag{XI.5}$$

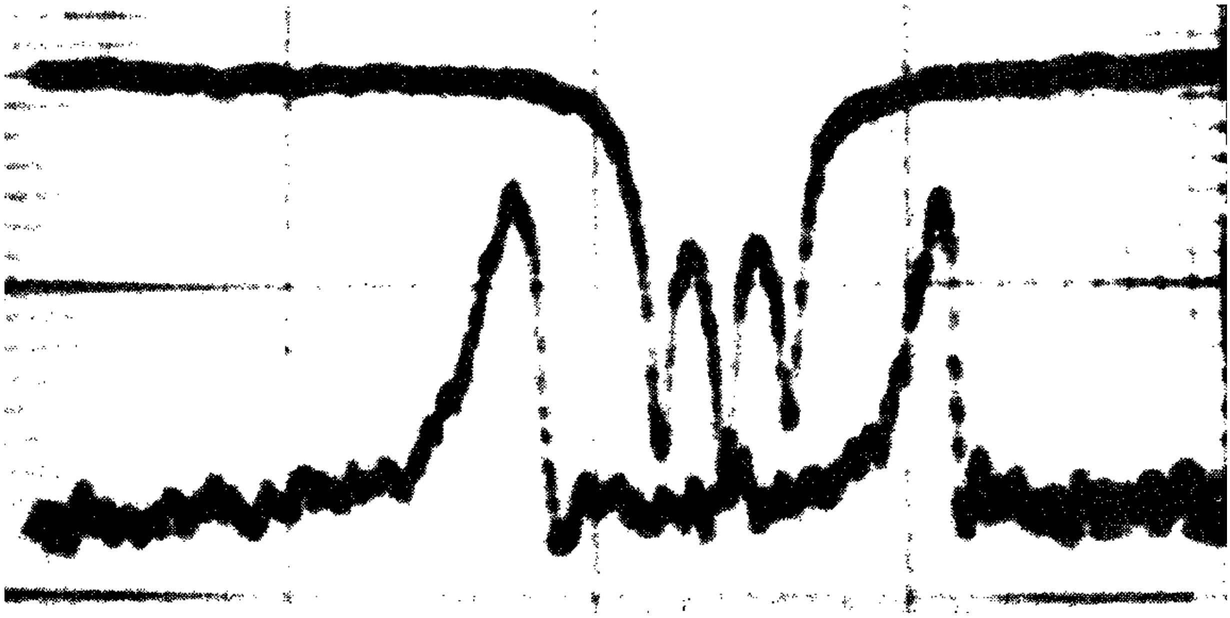
где $I_z = M$, $I'_z = M'$. Частоты переходов с $\Delta M = 1$, $\Delta M' = 0$ и $\Delta M = 0$, $\Delta M' = 1$ находятся по формулам

$$\omega = -\gamma H_0 + JM', \qquad \omega' = -\gamma' H_0 + JM. \tag{XI.6}$$

Существует два мультиплета, по одному для каждой группы спинов, имеющие соответственно $(2p'i'+1)$ и $(2pi+1)$ компонент (i — спин каждого из p спинов I_k группы G; то же самое можно сказать для i' и p'). Относительная интенсивность компоненты с частотой $\omega = -\gamma H_0 + JM'$ пропорциональна числу способов, которыми можно образовать состояние $I'_z = M'$ из p' спинов $I'_{k'}$. Это число в свою очередь пропорционально коэффициенту перед $x^{(p'i'+M')}$ в разложении $P(x) = (1 + x + \ldots + x^{2i'})^{p'}$. Если эксперимент выполняется при постоянной частоте и спектр проходится путём изменения поля, то расстояния ΔH и $\Delta H'$ между двумя соседними линиями мультиплетов G или G', равные соответственно $|J/\gamma|$ и $|J/\gamma'|$, не зависят от внешнего поля (в противоположность химическим сдвигам), и их отношение равно $|\gamma'/\gamma|$.

Рассмотрим в качестве примера молекулу BrF_5, спектр которой состоит из двух мультиплетов: квинтета и значительно более сильного дублета, отстоящего на расстоянии, равном 0,876 *эрстед* в поле 6365 *эрстед*, и линейно изменяющегося с полем [1]. Интервалы между компонентами не зависят от поля и равны 0,019 *эрстед*. Наконец, относительные интенсивности компонент квинтета равны 1 : 4 : 6 : 4 : 1, интенсивности двух компонент дублета одинаковы, а полная интенсивность дублета в 4 раза больше интенсивности квинтета. Все эти данные находятся в прекрасном согласии с предположением о том, что группа G состоит из четырёх эквивалентных атомов фтора, расположенных по углам квадратного основания и взаимодействующих с неэквивалентным атомом фтора, находящимся в вершине пирамиды. Дублет, естественно, соответствует резонансу четырёх атомов фтора G, а квинтет — резонансу отдельного атома фтора G'. Вопрос о том, почему не ощущается влияние ядра брома, будет обсуждаться в последнем параграфе настоящей главы.

В качестве второго примера можно сослаться на резонанс HD, наблюдаемый в газе под давлением [2] (фиг. 80). Линия протонного резонанса представляет собой триплет,



Фиг. 80. Осциллограммы протонного и дейтронного резонансов в молекуле HD, полученные одновременно. Осциллограмма протонного резонанса перевёрнута.

обусловленный тремя возможными ориентациями дейтронного спина. Линия дейтронного резонанса имеет две компоненты. Поскольку прохождение каждого мультиплета осуществляется путём изменения поля, то из фиг. 80 следует, что интервалы между компонентами обратно пропорциональны γ для ядер. (В предыдущем случае молекулы BrF_5, этот эффект был ничтожным.) Оба спектра, изображённые на фиг. 80, сняты в одном и том же поле при двух различных частотах. Кроме того, поскольку оба ядра имеют различные времена релаксации, то невозможно осуществить имеющее смысл сравнение интенсивностей их резонансных линий.

Случай, когда взаимодействуют более чем две группы эквивалентных спинов, является прямым обобщением рассмотренного выше.

Разность в частотах значительно больше J даже в полях порядка нескольких эрстед, когда группы G и G' состоят из различных сортов спинов, поэтому постоянные взаимодействия J могут измеряться в этих слабых полях. Уменьшение интенсивности сигнала может быть до некоторой степени скомпенсировано применением больших образцов, ибо в этом случае существует возможность создавать в пределах больших объёмов очень однородные поля.

§ 2. J И δ СРАВНИМЫ ПО ВЕЛИЧИНЕ (ДЛЯ ДВУХ СПИНОВ, РАВНЫХ $^1/_2$)

Гамильтониан $\hbar\mathscr{H}$ системы запишем в форме

$$\mathscr{H} = \omega_0(i_z + i'_z) + \frac{1}{2}(i_z - i'_z) + J(\mathbf{i}\cdot\mathbf{i}'), \qquad \text{(XI.7)}$$

где

$$\omega_0 = -\frac{1}{2}(\gamma+\gamma')H_0, \qquad \delta = -(\gamma-\gamma')H_0.$$

Без ограничения общности можно предположить, что $\delta > 0$. Гамильтониан (XI.7) коммутирует с $I_z = i_z + i'_z$, которое является хорошим квантовым числом, поэтому

четыре собственных состояния системы имеют вид

$$
\begin{aligned}
&|a\rangle = |+,+\rangle, \qquad |b\rangle = p|+,-\rangle + q|-,+\rangle, \\
&|c\rangle = -q|+,-\rangle + p|-,+\rangle, \qquad |d\rangle = |-,-\rangle,
\end{aligned}
\tag{XI.8}
$$

где $p^2 + q^2 = 1$, собственные значения энергии $\hbar E$ определяются соотношениями

$$
E_a = \omega_0 + \frac{1}{4}\,J, \qquad E_d = -\omega_0 + \frac{1}{4}\,J, \tag{XI.9}
$$

а E_b и E_c определяются из секулярного уравнения

$$
\begin{vmatrix} \frac{1}{2}\,\delta - \frac{1}{4}\,J - E & \frac{1}{2}\,J \\ \frac{1}{2}\,J & -\frac{1}{2}\,\delta - \frac{1}{4}\,J - E \end{vmatrix} = 0,
$$

откуда

$$
E_{b,\,c} = -\frac{1}{4}\,J \pm \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \delta^2}. \tag{XI.10}
$$

Вводя $J/\delta = \operatorname{tg}\varphi$, $-\pi/2 \leqslant \varphi \leqslant \pi/2$ и предполагая без ограничения общности, что $p > 0$, находим

$$
p = \cos\frac{1}{2}\,\varphi, \qquad q = \sin\frac{1}{2}\,\varphi. \tag{XI.11}
$$

Итак, существует четыре разрешённых перехода с частотами:

$$
\begin{aligned}
\omega_{ab} &= \omega_0 + \frac{1}{2}\,J - \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \delta^2}, \qquad \omega_{ac} = \omega_0 + \frac{1}{2}\,J + \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \delta^2}, \\
\omega_{bd} &= \omega_0 - \frac{1}{2}\,J + \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \delta^2}, \qquad \omega_{cd} = \omega_0 - \frac{1}{2}\,J - \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \delta^2}.
\end{aligned}
\tag{XI.12}
$$

Их относительные вероятности равны:

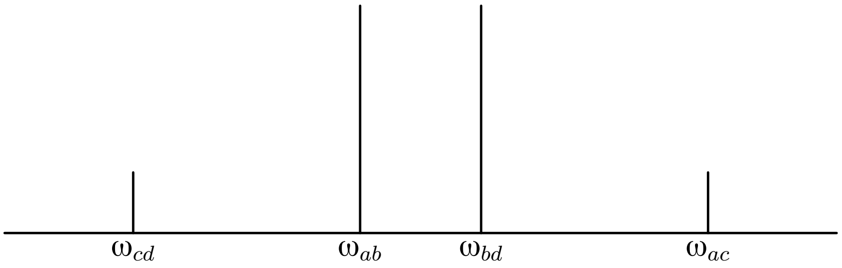
$$
\begin{aligned}
P_{ab} &\sim \left|\langle a|i_x + i'_x|b\rangle\right|^2 \sim (p+q)^2 = \left(\cos\frac{1}{2}\,\varphi + \sin\frac{1}{2}\,\varphi\right)^2, \\
P_{ac} &\sim \left|\langle a|i_x + i'_x|c\rangle\right|^2 \sim (p-q)^2 = \left(\cos\frac{1}{2}\,\varphi - \sin\frac{1}{2}\,\varphi\right)^2, \\
P_{bd} &\sim \left|\langle b|i_x + i'_x|d\rangle\right|^2 \sim (p+q)^2 = \left(\cos\frac{1}{2}\,\varphi + \sin\frac{1}{2}\,\varphi\right)^2, \\
P_{ab} &\sim \left|\langle c|i_x + i'_x|d\rangle\right|^2 \sim (p-q)^2 = \left(\cos\frac{1}{2}\,\varphi - \sin\frac{1}{2}\,\varphi\right)^2.
\end{aligned}
\tag{XI.13}
$$

Таким образом, наблюдается симметричная картина из четырёх линий. На фиг. 81 представлен спектр для $J > 0$. Две внутренние линии всегда имеют большую интенсивность, чем две внешние, а расстояние между внутренней и соседней внешней линиями точно равно $|J|$. Формулы (XI.9) – (XI.13) являются точными, поэтому интересно выяснить, как изменяется спектр при изменении отношения J/δ. Для $|J/\delta| \ll 1$, $\varphi \to 0$, $p \to 1$, $q \to 0$

$$
P_{ab}, P_{ac}, P_{bd}, P_{cd} \sim 1,
$$

четыре линии становятся равными, а их частоты принимают значения

$$
\begin{aligned}
\omega_{ab} &\to \omega_0 + \frac{1}{2}\,J - \frac{1}{2}\,\delta, \qquad \omega_{ac} \to \omega_0 + \frac{1}{2}\,J + \frac{1}{2}\,\delta, \\
\omega_{bd} &\to \omega_0 - \frac{1}{2}\,J + \frac{1}{2}\,\delta, \qquad \omega_{cd} \to \omega_0 - \frac{1}{2}\,J - \frac{1}{2}\,\delta.
\end{aligned}
$$



Фиг. 81. Теоретический спектр системы из двух спинов (1/2), связанных скалярным взаимодействием. Постоянная J сравнима с разностью δ ларморовских частот.

Весь спектр принимает вид двух дублетов ширины J, разделённых расстоянием δ, как это следует из теории возмущений первого порядка (см. § 1). С другой стороны, для $J/\delta \gg 1$ имеем

$$P_{ab}, P_{bd} \sim 1, \qquad P_{ac}, P_{cd} \to 0,$$

две внешние линии становятся более слабыми и постепенно исчезают. Две внутренние линии, разделённые интервалом

$$\omega_{bd} - \omega_{ab} = \sqrt{J^2 + \delta^2} - J \to \frac{\delta^2}{2J},$$

сближаются и образуют одиночную линию в соответствии с общей теоремой, согласно которой J-связь между двумя эквивалентными спинами не может быть обнаружена при наблюдении ядерного резонанса.

Протонный резонанс в дихлорацетальдегиде [3] является примером случая, когда $J/\delta \ll 1$ (фиг. 82). Анализ спектра, наблюдаемого на частоте 30,5 *МГц*, приводит к значениям

$$\frac{\delta}{2\pi} = 100 \pm 1 \text{ Гц}, \qquad \frac{J}{2\pi} = 2{,}9 \pm 0{,}3 \text{ Гц}.$$

Примером случая, когда J и δ сравнимы, является протонный резонанс 2-бром-5-хлортиофена (фиг. 83), из наблюдения которого найдено, что $\delta/2\pi = 4{,}7$ *Гц*, $J/2\pi = 3{,}9$ *Гц* [3]. Как и для BrF_5, отсутствие влияния спинов Br и Cl в этих молекулах будет объяснено позже.

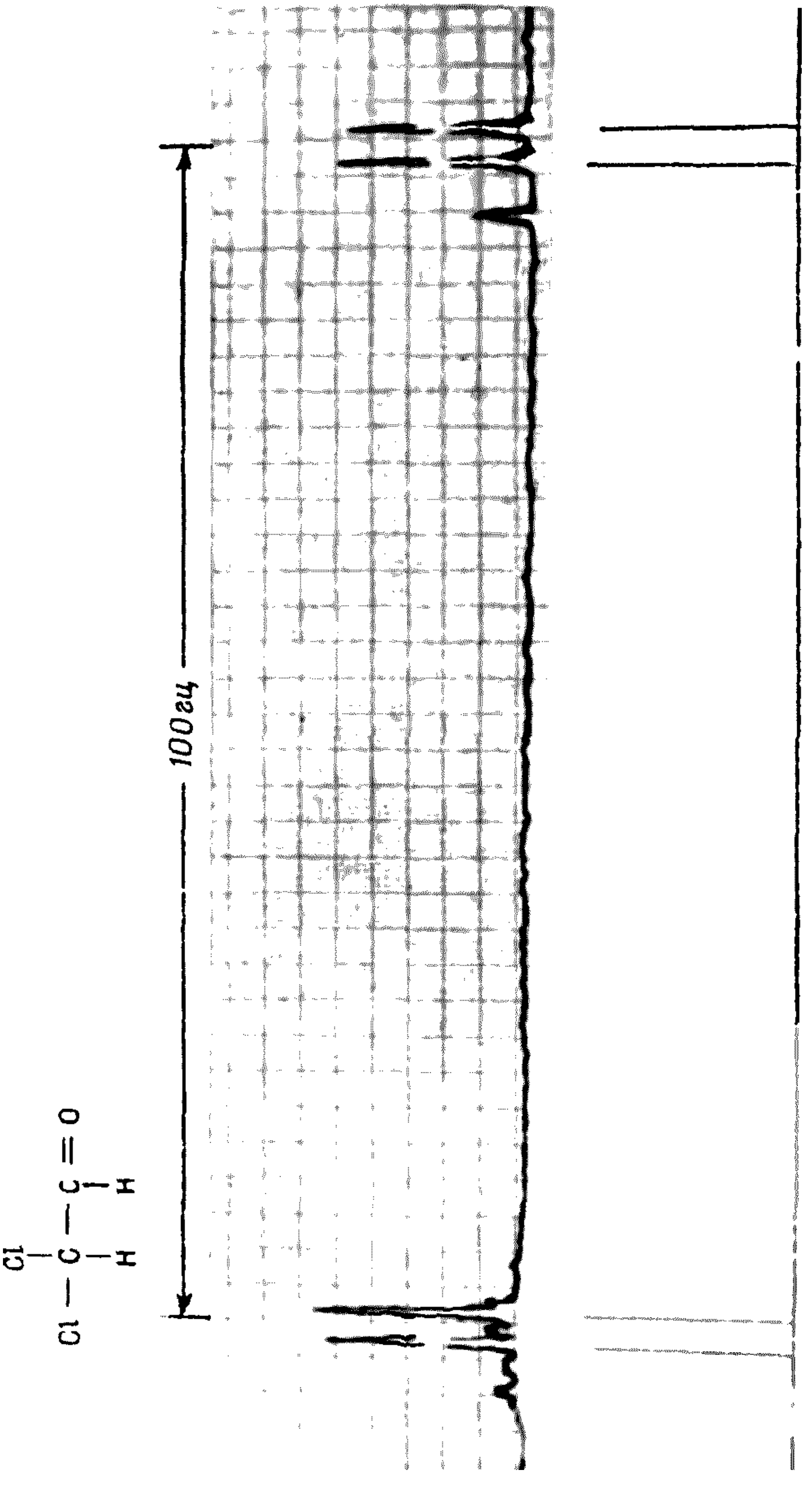
§ 3. J И δ СРАВНИМЫ ДЛЯ ДВУХ ГРУПП G И G' СООТВЕТСТВЕННО p ЭКВИВАЛЕНТНЫХ СПИНОВ i И p' ЭКВИВАЛЕНТНЫХ СПИНОВ i'

В случае когда J и δ сравнимы для групп G и G', необходимо диагонализовать гамильтониан (XI.4) без замены $J(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I}')$ на $JI_zI'_z$, как это было сделано в § 1. Случай, когда каждая группа представляет собой один спин 1/2, мы уже рассматривали в § 2. Вычисление для общего случая значительно упрощается, если заметить, что система, описываемая гамильтонианом (XI.4), имеет следующие хорошие квантовые числа:

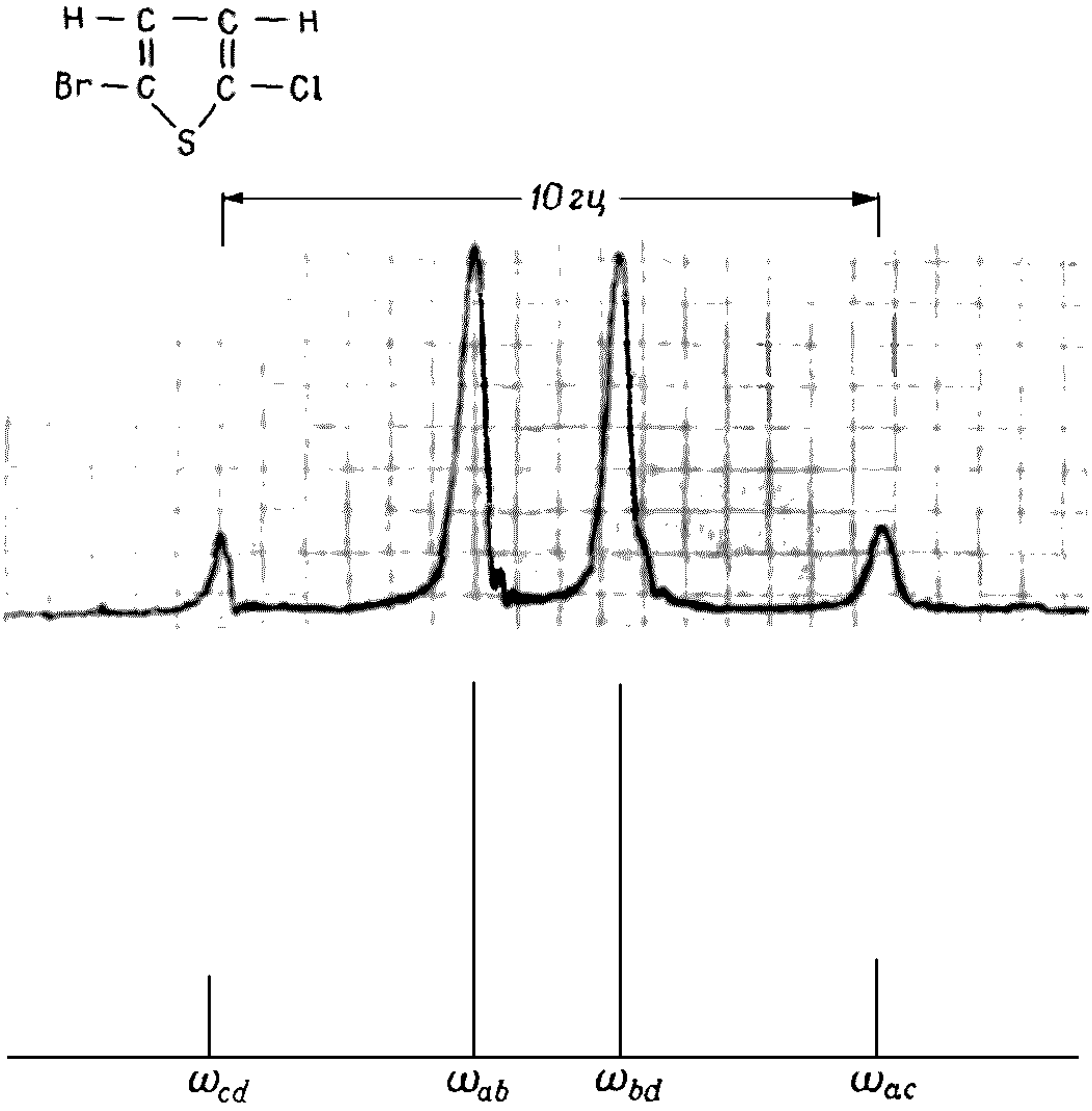
$$F_z = I_z + I'_z, \qquad |\mathbf{I}|^2 = I(I+1), \qquad |\mathbf{I}'|^2 = I'(I'+1).$$

Тогда собственное значение гамильтониана (XI.4) можно записать в виде линейной комбинации состояний, для которых F_z, I, I' имеют определённые значения

$$|\xi\rangle = \sum_M C_M |F_z, I, I', M\rangle, \tag{XI.14}$$



Фиг. 82. Спектр дихлорацетальдегида. Слабые пики обусловлены примесями. Теоретический спектр вычислен в предположении, что $J/\delta = 0{,}029$.



Фиг. 83. Спектр 2-бром-5-хлортиофена. Теоретический спектр, приведённый ниже, вычислен в предположении, что $J/\delta = 0{,}835$. Обозначение линий спектра такое же, что и на фиг. 81.

хотя $I_z = M$ и не является хорошим квантовым числом. В этом случае задача решается следующим образом.

Все состояния системы подразделяются на отдельные множества в соответствии со значениями F_z, I и I'. Внутри каждого множества собственные состояния находятся путём решения секулярного уравнения, порядок которого будет в основном равен меньшему из двух чисел $(2I+1)$, $(2I'+1)$. Таким образом, если один из спинов I или I' равен $^1/_2$, то порядок уравнения будет не выше второго и собственные состояния, а также соответствующие им уровни энергии можно записать в явной форме. Если же известны собственные состояния, то вероятности перехода между ними, например между $|\xi\rangle$ и $|\xi'\rangle$, можно записать в виде

$$P_{\xi\xi'} \sim \left|\langle\xi|I_x + I'_x|\xi'\rangle\right|^2. \qquad \text{(XI.15)}$$

Мы пренебрегли малой разностью между γ и γ'. Поскольку $I_x + I'_x$ коммутирует с I и I', разрешены лишь переходы $\Delta I = 0$, $\Delta I' = 0$, $\Delta F_z = \pm 1$. Необходимо помнить, что состояние системы не определяется полностью, если даны F_z, I, I' и, скажем,

I_z. Например, если группа G содержит три спина $i = 1/2$, то существует два способа получения $I = 1/2$ и имеется два ортогональных состояния $I = 1/2$, $I_z = 1/2$. Можно ввести добавочное квантовое число λ, чтобы полностью определить состояние системы в виде $|F_z, I, I', I_z, \lambda\rangle$. Состояния с различными значениями λ имеют разный характер симметрии по отношению к перестановке спинов i (или спинов i') между собой. Поскольку гамильтониан системы (включая радиочастотную часть) является симметричной функцией спинов i (и спинов i'), то он не зависит от λ. В таком случае частоты и вероятности переходов можно вычислить независимо от λ при условии, что интенсивность перехода $\xi(I, I', F_z) \to \xi'(I, I', F_z - 1)$ имеет вес $N(I, I')$, равный числу независимых способов построения полного спина I из p спинов i и I' из p' спинов i'. Обобщение на случай более чем двух групп эквивалентных спинов тривиально.

В качестве примера предположим, что каждая из групп G и G' содержит по два спина, равных $1/2$, и найдём максимальное число линий в спектре. Существует три независимые группы уровней (и переходов): $I = 1$, $I' = 0$; $I = 0$, $I' = 1$; $I = 1$, $I' = 1$. Очевидно, что первая и вторая группы дают по одной линии каждая. В третьей группе существует одно состояние с $F_z = 2$, два состояния с $F_z = 1$ и три состояния с $F_z = 0$. Таким образом, существует a priori два перехода $2 \to 1$, шесть переходов $1 \to 0$, шесть переходов $0 \to -1$ и два перехода $-1 \to -2$, т. е. шестнадцать переходов для комбинации $I = 1$, $I' = 1$, а максимальное число линий в спектре равно восемнадцати. Прежде чем сравнивать эти результаты теории с экспериментом, кратко рассмотрим метод возмущения.

§ 4. МЕТОД ВОЗМУЩЕНИЯ

Если J/δ не настолько мало, чтобы можно было ограничиться первым приближением, как в § 1, но ещё значительно меньше единицы, то при расчётах нужно учитывать высшие приближения [3].

Предположим, что молекула содержит R групп эквивалентных спинов $G_A, \ldots, G_R$. Как показано в § 3, можно предположить, что полный спин каждой группы G имеет хорошо определённое значение I, так как вклады в спектр от множества состояний $(I_1, I_2, \ldots, I_R)$ аддитивны. Гамильтониан $\hbar\mathscr{H}$ системы можно записать в виде

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}^{(0)} + \mathscr{H}^{(1)}, \tag{XI.16}$$

где

$$\mathscr{H}^{(0)} = \sum_R \omega_R I_z^R, \qquad \mathscr{H}^{(1)} = \frac{1}{2}\sum_{R\neq S} J_{RS}\big(I_z^R I_z^S + I_+^R I_-^S\big)$$

и $\mathscr{H}^{(1)}$ рассматривается как возмущение.

Волновые функции системы нулевого порядка можно записать в виде

$$\psi_i^{(0)} = |m_A, \ldots, m_R\rangle, \qquad \text{где} \quad m_R = I_z^R;$$

энергетические уровни нулевого порядка $\hbar E_i^{(0)}$ определяются выражением

$$E_i^{(0)} = \sum_R \omega_R m_R.$$

Поправки первого порядка (как показано в § 1) равны

$$E_i^{(1)} = \frac{1}{2}\sum_{R\neq S} J_{RS} m_R m_S.$$

Поправки второго порядка, обусловленные членами $I_+^R I_-^S$, равны

$$E_i^{(2)} = \sum_{j\neq i} \frac{\langle \psi_i^{(0)}|\mathscr{H}^{(1)}|\psi_j^{(0)}\rangle\langle \psi_j^{(0)}|\mathscr{H}^{(1)}|\psi_i^{(0)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} =$$
$$\frac{1}{4}\sum_{R\neq S} \frac{J_{RS}^2}{\omega_R - \omega_S}\Big[m_R\big(I_S^2 + I_S - m_S^2\big) - m_S\big(I_R^2 + I_R - m_R^2\big)\Big]. \qquad \text{(XI.17)}$$

Частота перехода для группы G_A между двумя уровнями $E(m_A, m_B, \ldots, m_R)$ и $E(m_A - 1, m_B, \ldots, m_R)$ определяется соотношением

$$\omega = \omega_A + \sum_{R\neq A} J_{AR} m_R + \frac{1}{2}\sum_{R\neq A} \frac{J_{AR}^2}{\omega_A - \omega_R}\big[I_R(I_R+1) - m_R(m_R+1) + 2m_A m_R\big]. \qquad \text{(XI.18)}$$

В случае фиксированных значений $m_{R\neq A}$ различные линии зеемановских переходов $m_A \to m_A - 1$ не совпадают, как это имело место в приближении первого порядка, поскольку, согласно (XI.18), их частоты зависят от m_A. Единственным исключением является случай, когда все $m_{R\neq A}$ равны нулю. Вычисляя изменение первого порядка волновой функции, легко найти, что вероятность перехода $P_{m_A\to m_A-1}$ в этом же приближении определяется выражением

$$P = (I_A - m_A + 1)(I_A + m_A)\left(1 - \sum_{R\neq A}\frac{2J_{AR}m_R}{\omega_A - \omega_R}\right). \qquad \text{(XI.19)}$$

Если существует только две группы G_A и G_B, то из (XI.19) следует, что компоненты спектра G_A, более удалённые от линий спектра G_B, уменьшаются по интенсивности (см., например, фиг. 82 и 83). Энергетические поправки третьего порядка также вычислены в работе [3]. Они могут быть полезными, если для точного решения необходимо знание решений секулярных уравнений высших порядков.

Помимо нахождения величины J, может возникнуть необходимость определения её знака. Если рассматриваются лишь две группы спинов G_A и G_B, то знак J не может быть определён. Доказательство очень похоже на использованное в гл. VII, где говорилось о невозможности определения знака квадрупольного взаимодействия. Если имеются более чем две группы и, таким образом, более чем одна постоянная взаимодействия J, то относительные знаки последних можно определить при условии, что отношения J/δ не слишком малы, чтобы члены второго и более высокого порядков не были пренебрежимо малыми.

В качестве примера поучительно вычислить на основе теории возмущений максимальное число линий, которое можно ожидать от двух групп G и G' двух эквивалентных спинов, равных $^1/_2$. Очевидно, что комбинациям $I = 1$, $I' = 0$ и $I = 0$, $I' = 1$ соответствует по одной линии. Для комбинации $I = 1$, $I' = 1$ теория возмущений предсказывает двенадцать линий: шесть переходов $M \to M - 1$, а именно $M = 1$, $M' = 0$, $M' = \pm 1$ и $M = 0$, $M' = 0$, $M' = \pm 1$ и аналогично шесть переходов $M' \to M' - 1$. (Для $M' = 0$ переходы $M = 1 \to 0$ и $M = 0 \to -1$ имеют одну и ту же частоту в соответствии с (XI.18), но в третьем порядке их частоты различаются.) Эти результаты отличаются от результатов § 3, где было предсказано восемнадцать переходов для той же самой системы; противоречие может быть объяснено следующим образом.

В методе возмущений I_z и I'_z приближённо считаются хорошими квантовыми числами. Таким образом, два собственных состояния $F_z = 1$ являются приблизительно

состояниями $I_z = 1$, $I'_z = 0$ и $I_z = 0$, $I'_z = 1$. Тремя состояниями $F_z = 0$ будут приблизительно следующие:

$$I_z = 1, \quad I'_z = -1; \qquad I_z = -1, \quad I'_z = 1; \qquad I_z = 0, \quad I'_z = 0.$$

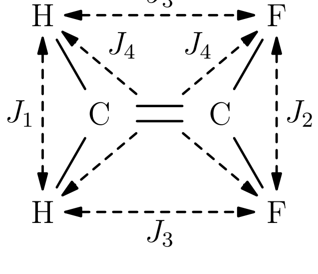
В точной теории на основе существования двух состояний $F_z = 1$ и трёх состояний $F_z = 0$ был сделан вывод о существовании шести переходов $F_z = 1 \to F_z = 0$. Однако переходы $|1, 0\rangle \to |-1, 1\rangle$ и $|0, 1\rangle \to |1, -1\rangle$ строго запрещены, если I_z и I'_z вполне хорошие квантовые числа, и имеют очень малую интенсивность, если I_z и I'_z — приблизительно хорошие квантовые числа, т. е. в случае малой величины отношения J/δ, для которого и справедлива теория возмущений.

На фиг. 84 изображён спектр β-пропилэктона [3] и спектр, вычисленный теоретически для значения $J/\delta = 0{,}265$, которое соответствует наилучшему согласию с опытом. Приведённое значение достаточно мало для того, чтобы четыре запрещённые линии, предсказанные точной теорией, не наблюдались. Согласие теоретических и экспериментальных данных, основанное на предположении о эквивалентности двух протонов, связанных с атомом углерода, несколько неожиданно, если, как обычно, считать, что молекула имеет плоскость симметрии. Казалось бы, нет причины, по которой протон одного атома углерода должен одинаково взаимодействовать с *цис*-протоном и *транс*-протоном другого атома углерода. Однако любое иное предположение должно привести к появлению добавочных линий, которые, как будет видно из следующего параграфа, не наблюдаются.

§ 5. ИЗОХРОННЫЕ НЕЭКВИВАЛЕНТНЫЕ СПИНЫ

Если в молекуле существует группа G_A изохронных неэквивалентных спинов, то легко убедиться, что её полный спин I_A не будет хорошим квантовым числом, и задача усложняется. Было установлено, что когда молекула обладает симметрией, то для выбора правильных волновых функций нулевого порядка, определяемых секулярным детерминантом, и для выявления правил отбора, основанных на симметрии, которая запрещает некоторые возможные переходы, может быть применена теория групп [4, 5].

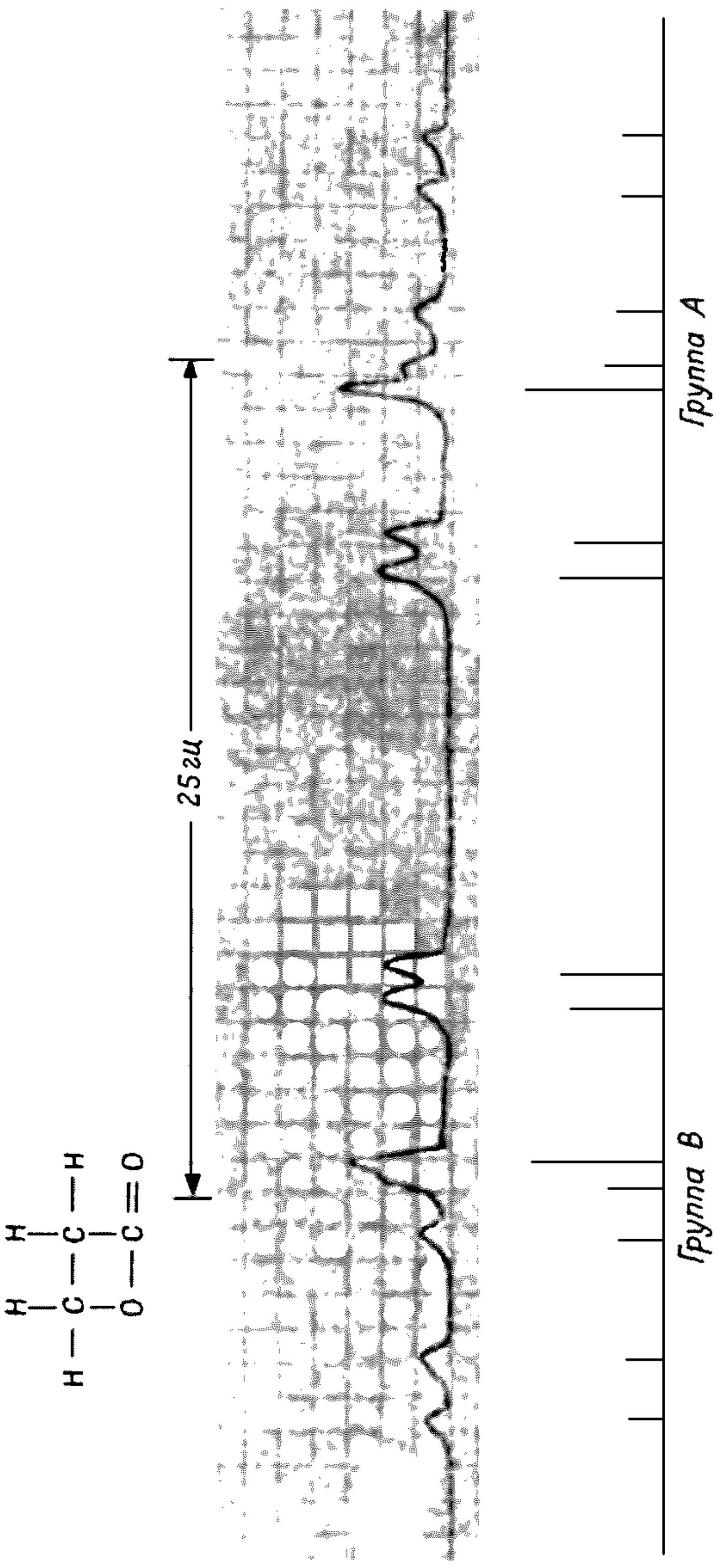
Ограничимся рассмотрением в виде примера молекулы дифторэтилена [4], для которой с учётом свойств её симметрии можно произвести очевидные упрощения, не прибегая к полному математическому аппарату теории групп. J-взаимодействия в молекуле указаны ниже.



Пусть s и s' — протонные спины, а i и i' — спины ядер фтора. Гамильтониан $\hbar\mathscr{H}$ системы можно записать в виде

$$\mathscr{H} = \omega_S(s_z + s'_z) + \omega_I(i_z + i'_z) + J_1(\mathbf{s}\cdot\mathbf{s}') + J_2(\mathbf{i}\cdot\mathbf{i}') + J_3\big[(\mathbf{i}\cdot\mathbf{s}) + (\mathbf{i}'\cdot\mathbf{s}')\big] + J_4\big[(\mathbf{i}\cdot\mathbf{s}) + (\mathbf{i}'\cdot\mathbf{s})\big]. \quad \text{(XI.20)}$$

Из (XI.20) очевидно, что ни полный спин протонов S, ни полный спин ядер фтора I не являются хорошими квантовыми числами. С другой стороны, благодаря тому что



Фиг. 84. Спектр β-пропилэктона. Теоретический спектр (внизу) вычислен с помощью теории возмущений в предположении $J/\delta = 0{,}265$ (для наилучшего совпадения с экспериментальным спектром).

$\delta = \omega_S - \omega_I$ по величине на много порядков больше постоянных взаимодействия J, выражение (XI.20) можно существенно упростить. Однако для сравнения этой задачи с задачей для двух, групп, состоящих из двух эквивалентных спинов $1/2$, рассмотренной в § 3 и 4, удобнее не пользоваться этим упрощением. Таким образом, наш расчёт применим к молекуле, содержащей две группы изохронных неэквивалентных протонов. Вся система обладает хорошим квантовым числом, которым является полный спин $F = s_z + s'_z + i_z + i'_z$. Вследствие симметрии молекулы по отношению к плоскости P, перпендикулярной плоскости молекулы, существует второе хорошее квантовое число — чётность. Мы можем классифицировать состояния системы, как чётные или нечётные в зависимости от того, изменяется знак волновых функций при инверсии относительно плоскости P или нет. Состояния легко табулируются, если учесть, что триплетная волновая функция двух спинов $1/2$ чётная по отношению к перестановке этих спинов, тогда как синглетная волновая функция нечётная. Введём $^3S_0$ и $^3S_{\pm 1}$ для обозначения триплетного состояния с $S_z = 0$ или $S_z = \pm 1$ и ^1S — для обозначения синглетного состояния.

Таблица 10. **Состояния системы, содержащей две группы изохронных неэквивалентных протонов**

Чётные состояния			Нечётные состояния		
F_z			F_z		
2	$^3S_1$	$^3I_1$			
1	$^3S_0$	$^3I_1$	1	^1S	$^3I_1$
	$^3S_1$	$^3I_0$		$^3S_1$	^1I
0	$^3S_1$	$^3I_{-1}$	0	^1S	$^3I_0$
	$^3S_{-1}$	$^3I_1$		$^3S_0$	^1I
	$^3S_0$	$^3I_0$			
	^1S	^1I			

Состояния системы перечислены в табл. 10 для $F_z \geqslant 0$.

Поскольку нечётные и чётные состояния не смешиваются и переход между ними невозможен, данные таблицы (дополненные отрицательными значениями F_z) свидетельствуют о том, что секулярное уравнение может быть приведено к двум уравнениям первого порядка, пяти уравнениям второго и одному четвёртого порядка и что максимальное число допустимых переходов равно двадцати восьми. Это заключение следует сопоставить с результатами, полученными в § 3 для двух групп из двух эквивалентных спинов, где максимальное число переходов равнялось восемнадцати и наивысший порядок секулярных уравнений — трём.

Если теперь воспользоваться наличием очень большой разницы между частотами ω_S и ω_I, то возможно значительное упрощение, ибо для вычисления энергий большинства состояний применима теория возмущений первого порядка. Единственное исключение представляют два чётных состояния $|^3S_0{}^3I_0\rangle$ и $|^1S_0{}^1I\rangle$. Они имеют одинаковые невозмущённые энергии и должны быть заменены в качестве собственных состояний двумя линейными комбинациями $|\xi\rangle$ и $|\eta\rangle$. Два нечётных состояния $|^3S_0{}^1I\rangle$ и $|^1S^3I_0\rangle$ заменяются аналогичным образом посредством двух линейных комбинаций $|\xi'\rangle$ и $|\eta'\rangle$. Вид этих комбинаций и соответствующая им энергия определяются решением секулярных уравнений второго порядка. Спектр состоит из двух далеко отстоящих друг от друга частей: протонного спектра и спектра ядер фтора. Чётная часть про-

тонного спектра содержит следующие шесть линий:

$$
\begin{aligned}
&|^3S_1, {}^3I_1\rangle \to |^3S_0, {}^3I_1\rangle \to |^3S_{-1}, {}^3I_1\rangle \quad \text{одиночная линия,}\\
&|^3S_1, {}^3I_{-1}\rangle \to |^3S_0, {}^3I_{-1}\rangle \to |^3S_{-1}, {}^3I_{-1}\rangle \quad \text{одиночная линия,}\\
&|^3S_1, {}^3I_0\rangle \to |\xi\rangle, \qquad |^3S_1, {}^3I_0\rangle \to |\eta\rangle,\\
&|\xi\rangle \to |^3S_{-1}, {}^3I_0\rangle, \qquad |\eta\rangle \to |^3S_{-1}, {}^3I_0\rangle.
\end{aligned}
$$

Аналогично нечётная часть содержит четыре линии:

$$
\begin{aligned}
&|^3S_1, {}^1I\rangle \to |\xi'\rangle, \qquad |^3S_1, {}^1I\rangle \to |\eta'\rangle,\\
&|\xi'\rangle \to |^3S_{-1}, {}^1I\rangle, \qquad |\eta'\rangle \to |^3S_{-1}, {}^1I\rangle.
\end{aligned}
$$

Всего в протонном спектре десять линий; столько же линий в спектре ядер фтора.

Мы не приводим значений различных частот, которые можно легко вычислить на основании сделанных выше указаний [4]. Важно, что постоянные взаимодействия J_1 и J_2 между изохронными спинами могут быть и были вычислены из анализа наблюдаемого спектра. Различие между изохронными и эквивалентными спинами существенно.

На этом мы закончим обзор мультиплетных структур в жидкостях. Отметим, что на протяжении последних нескольких лет получила большое развитие техника высокого разрешения, необходимая для детального изучения спектров. Упомянутая техника применяется для исследования химических структур; ей может быть посвящена отдельная книга, в которой будет произведён анализ и интерпретация спектров ядерного резонанса[1]. Можно добавить, что для наблюдения сложных спектров существует определённая тенденция перехода к более сильным полям. Это имеет двойное преимущество: упрощается интерпретация результатов, так как в этом случае применима простая теория возмущений, и увеличиваются интенсивности отдельных линий благодаря уменьшению их числа.

Б. ИЗУЧЕНИЕ МУЛЬТИПЛЕТНЫХ СПЕКТРОВ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТОДАМИ

§ 6. МЕТОД СВОБОДНОЙ ПРЕЦЕССИИ

Основная теорема, доказанная в гл. IV, гласит: сигнал свободной прецессии, наблюдаемый после 90°-импульса, представляет собой Фурье-компоненту непрерывного спектра при условии, что напряжённость поля импульса H_1 значительно больше ширины линии спектра (в эрстедах) и, в частности, много больше неоднородности ΔH внешнего поля. Поскольку сигнал свободной прецессии всегда затухает с постоянной времени $T^* \sim (\gamma\Delta H)^{-1}$ вследствие «разрушительной» интерференции между сигналами от различных частей образца (см. гл. III), то метод свободной прецессии не может сколько-нибудь успешнее, чем метод непрерывного воздействия, разрешить структуры, узкие по сравнению с неоднородностью поля. С другой стороны, в достаточно однородном поле, используя метод свободной прецессии, можно получить такую же информацию, что и с помощью метода непрерывного воздействия.

Например, если молекула содержит две группы спинов I_k и I'_k с относительным химическим сдвигом $\delta = (\gamma - \gamma')H_0$ (спин-спиновые взаимодействия отсутствуют), так

[1] *J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bornstein,* High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, New-York – Toronto – London, 1959 (есть перевод: *Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернстейн,* Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, 1962).

что $\gamma\Delta H \ll \delta \ll \gamma H_1$, то амплитуда сигнала $A(t)$ испытывает биения с частотой δ. Биения описываются соотношением $A(t) \sim (1+\cos\delta t)^{1/2}\mathscr{F}(t)$, где $\mathscr{F}(t)$ — форма сигнала при отсутствии химического сдвига. Легко видеть, что коэффициент $\lambda \leqslant 1$ связан с отношением n/n' числа спинов I и I' в молекуле формулой

$$\lambda = \frac{2}{n/n' + n'/n}.$$

Существование J-взаимодействия также может проявиться в сигнале свободной прецессии в виде биений. Предположим, например, что спины I и S разного сорта, так что $\delta = |\gamma_I - \gamma_S|H_0 \gg \gamma_{S,I}H_1 \gg J$, где частота радиочастотного поля равна частоте $\omega_I = -\gamma_I H_0$ прецессии спинов I. Допустим также, что $J \gg |\gamma_I \Delta H|$ и (для простоты) $S = 1/2$. 90°-импульс частоты ω_I не действует на спины S, а спины I после окончания действия импульса будут прецессировать с двумя частотами $\omega_I \pm 1/2\, J$, которые соответствуют двум возможным ориентациям спина S. При этом сигнал будет иметь амплитуду

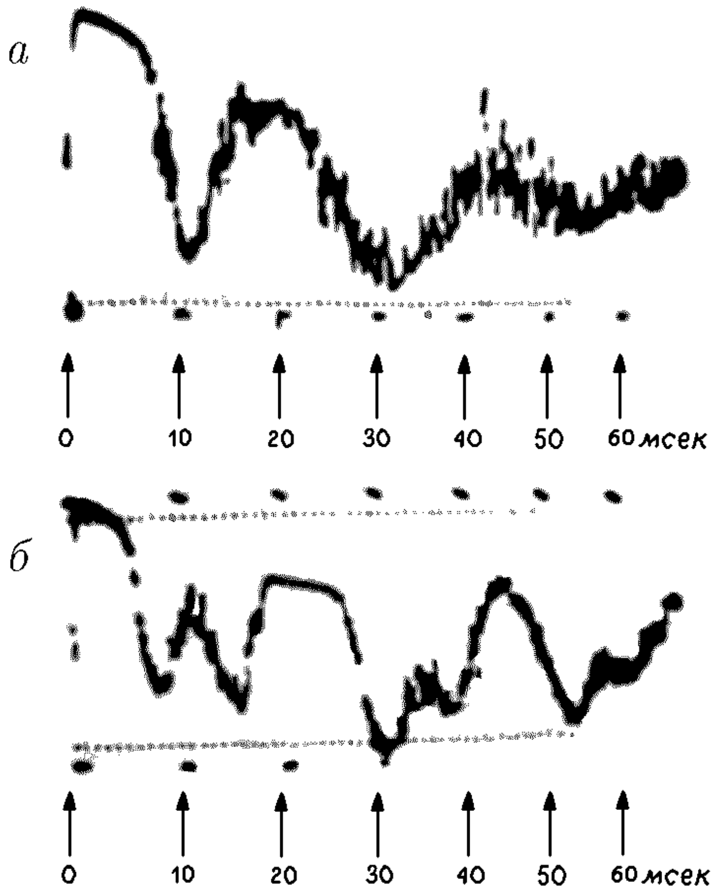
$$A(t) =\sim \sqrt{1+\cos Jt}\,\mathscr{F}(t).$$

Если величину спина S не ограничивать значением $1/2$, то амплитуда сигнала будет иметь вид

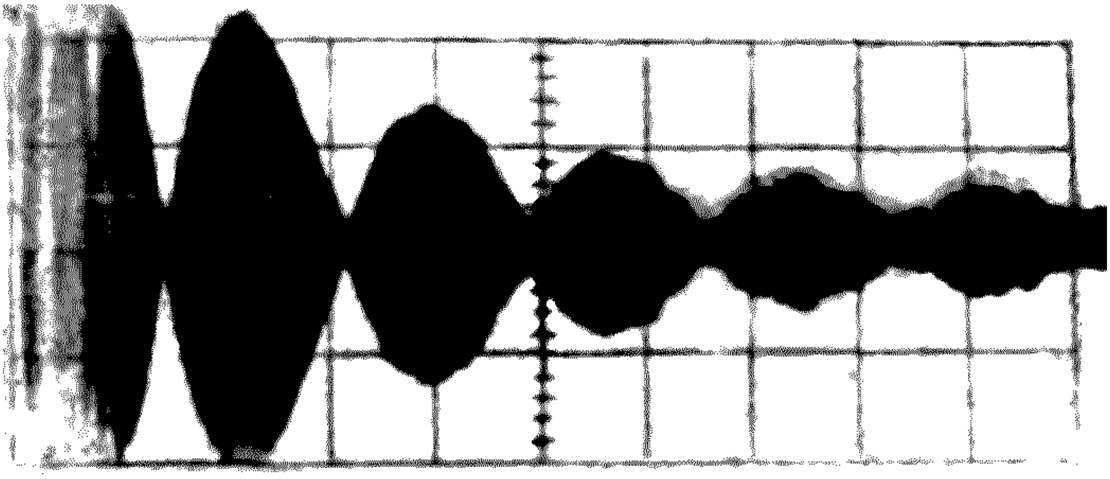
$$A(t) \sim \left|1 + e^{iJt} + \ldots + e^{2iSJt}\right|\mathscr{F}(t) \sim \frac{\sin\left\{\left(S+\frac{1}{2}\right)Jt\right\}}{\sin\left\{\frac{1}{2}\,Jt\right\}}\,\mathscr{F}(t).$$

Обобщение на случай более чем одного спина S или I производится непосредственно. На фиг. 85, взятой из работы [6], изображены сигналы свободной прецессии от дейтронных и протонных спинов молекулы HD, из анализа которых было впервые получено значение постоянной взаимодействия J. Фиг. 85 следует сравнивать с фиг. 80, на которой изображён спектр того же вещества, полученный методом непрерывного воздействия.

Выше уже упоминалось, что измерения мультиплетной структуры в слабых полях целесообразно проводить методом непрерывного воздействия, несмотря на затруднения, возникающие вследствие слабости сигналов, так как в этом случае благодаря значительно большей однородности внешнего поля увеличивается разрешение. Метод свободной прецессии позволяет наблюдать мультиплетные структуры в таких слабых и однородных полях, как земное магнитное поле без значительной потери интенсивности сигнала. Согласно методу, описанному ранее (см. гл. III), образец сначала поляризуют полем в несколько сотен эрстед и после быстрого выключения этого поля наблюдают в земном поле затухающий сигнал прецессии большой намагниченности, полученной в сильном поле. На фиг. 86, взятой из работы [7], показан сигнал свободной прецессии протонов, полученный от фторбензола. Медленные биения на фоне экспоненциального затухания сигнала имеют частоту, соответствующую J-взаимодействию между протонами и ядром фтора, равную $2\pi \cdot 5{,}8$ *Гц*. Существование одной частоты биений, отвечающей наличию одного дублета в протонном спектре, полученном методом непрерывного воздействия в сильном поле (хотя с несколько отличающейся постоянной взаимодействия $J = 2\pi \cdot 6{,}7$ *Гц*), по-видимому, требует одинаковости взаимодействий между ядром фтора и пятью протонами молекулы фторбензола. Ответ на этот вопрос должны дать химики.



Фиг. 85. Сигналы свободной прецессии с биениями, вызванными $I_1 I_2$-взаимодействием спинов протона и дейтрона в молекуле HD. *а* — дейтронный сигнал; *б* — протонный сигнал.



Фиг. 86. Сигнал свободной прецессии от протонов фторбензола в земном магнитном поле. Частота биений 5,8 *Гц*. Время развёртки 1 *сек*.

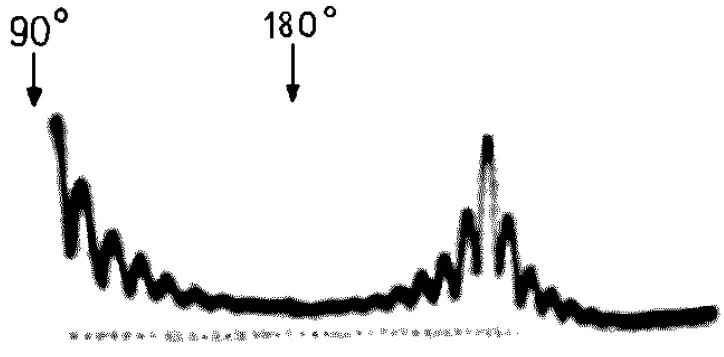
§ 7. МЕТОД СПИНОВОГО ЭХА

В гл. III было показано, что метод спинового эха позволяет при определённых условиях измерить время релаксации T_2 и, таким образом, получить истинную ширину линии. Последнюю очень трудно наблюдать методом непрерывного воздействия, так как она значительно меньше ширины неоднородности ΔH внешнего поля. Естественно применить тот же самый метод эха для измерения расщеплений J и δ, значительно меньших чем $|\gamma\Delta H|$ [8]. Ниже показано, что амплитуда эха $E(2\tau)$ (где τ — интервал между начальным импульсом, возбуждающим процессию, и фазирующим импульсом) имеет, как функция τ, осциллирующий характер, изучая который можно получить значения сдвигов δ и постоянных взаимодействия J. Эти осцилляции не нужно смешивать с осцилляциями, описанными в разделе Б, § 6 в связи с сигналом свободной прецессии и представленными на фиг. 85 и 86. Там предполагалось, что $|\gamma\Delta H| \ll \delta$, $|\gamma\Delta H| \ll J$, поэтому могло наблюдаться несколько колебаний амплитуды сигнала свободной прецессии с частотой J или δ, до того как сигнал затухал за время $\sim (\gamma\Delta H)^{-1}$ из-за неоднородности поля. Такие же колебания появляются в самом сигнале эха, как показано на фиг. 87. Форма сигнала эха не даёт в этом случае какой-либо информации, которая не содержалась бы уже в сигнале свободной прецессии или в спектре, полученном методом непрерывного воздействия. Наоборот, в задаче, которая теперь будет рассмотрена, ни наблюдение свободной прецессии, ни наблюдение *одного* сигнала эха не может дать информации о J или δ, ибо их длительность $|\gamma\Delta H|^{-1}$ значительно меньше, чем подлежащие определению периоды $1/\delta$ или $1/J$. Информацию о J или δ, которую невозможно получить методом непрерывного воздействия, можно извлечь, пользуясь тем же самым магнитом путём сравнения амплитуд $E(2\tau)$ большого числа сигналов эха для различных значений τ. Уже использованный для этой цели в гл. VII формализм матрицы плотности значительно упрощает вычисление амплитуд сигналов эха. Дальнейшее упрощение достигается применением 180°-ных рефокусирующих импульсов вместо 90°-ных, как описано в [8].

Пусть гамильтониан $\hbar\mathscr{H}$ системы имеет вид

$$\mathscr{H} = \omega_0 I_z + \sum_k \delta_k i_{kz} + \sum_{k<l} J_{kl}(\mathbf{i}_k \cdot \mathbf{i}_l) = \omega_0 I_z + \mathscr{H}_1, \qquad \text{(XI.21)}$$

где ω_0 — средняя ларморовская частота спинов молекулы, а δ_k — химический сдвиг спина i_k относительно этой частоты. Для простоты предполагаем, что все спины молекулы принадлежат к одному и тому же сорту ядер, например являются протонами (от этого ограничения легко можно освободиться). Средняя ларморовская частота ω_0 не имеет одного и того же значения по образцу вследствие неоднородности поля.



Фиг. 87. Сигналы свободной прецессии и эха, полученные от образца уксусной кислоты в очень однородном магнитном поле.

Вклады в сигнал от различных областей образца являются функциями ω_0 и интерферируют так, что сигнал всюду равен нулю, кроме момента эха 2τ, когда они не зависят от ω_0 и поэтому все находятся в фазе. Строго говоря, δ_k также зависит от положения внутри образца, но этой зависимостью можно пренебречь. Амплитуда сигнала $S(t)$ пропорциональна $\mathrm{Sp}\{\sigma(t)I_x\}$, где $\sigma(t)$ — матрица плотности, описывающая систему спинов в системе координат, вращающейся с частотой радиочастотного поля ω, прикладываемого в виде действия импульсов вдоль оси этой системы.

В действительности, если не приняты специальные меры, обеспечивающие когерентность между импульсами, то направление радиочастотного поля во вращающейся системе координат, вообще говоря, не одно и то же для двух импульсов. Это не имеет особого значения, если затухающий хвост и сигнал эха хорошо разделены. Во вращающейся системе гамильтониан $\mathscr{H}$ (XI.21) должен быть заменён следующим:

$$(\omega_0 - \omega)I_z + \mathscr{H}_1. \tag{XI.22}$$

Перед началом действия первого импульса система описывается матрицей плотности, пропорциональной фактору Больцмана $e^{-\hbar\mathscr{H}/kT}$, а в приближении высоких температур пропорциональной $\mathscr{H}$. Поскольку член $\omega_0 I_z$ значительно больше $\mathscr{H}_1$, можно предполагать, что σ пропорциональна I_z. Предполагается, что амплитуда H_1 вращающегося поля значительно больше, чем ΔH и $(1/\gamma)(\delta, J)$, а длительности 90°- и 180°-импульсов выбираются пренебрежимо малыми. Первый 90°-импульс преобразует I_z в I_x и через промежуток времени τ, как раз перед началом действия второго импульса, σ определяется формулой

$$\sigma(\tau_-) = e^{-i\left[(\omega_0-\omega)I_z+\mathscr{H}_1\right]\tau} I_x e^{i\left[(\omega_0-\omega)I_z+\mathscr{H}_1\right]\tau}. \tag{XI.23}$$

Действие рефокусирующего 180°-импульса заключается в изменении знаков I_z, I_x и $\sum\limits_k \delta_k I_{kz}$, в то время как $\sum\limits_{k<l} J_{kl}(\mathbf{i}_k \cdot \mathbf{i}_l)$ остаётся неизменной. Если определить $\widetilde{\mathscr{H}_1}$ формулой

$$\widetilde{\mathscr{H}_1} = -\sum_k \delta_k i_{kz} + \sum_{k<l} J_{kl}(\mathbf{i}_k \cdot \mathbf{i}_l), \tag{XI.23a}$$

то сразу после окончания действия 180°-импульса величина σ даётся выражением

$$\sigma(\tau_+) = -e^{-i\left[-(\omega_0-\omega)I_z+\widetilde{\mathscr{H}_1}\right]\tau} I_x e^{i\left[-(\omega_0-\omega)I_z+\widetilde{\mathscr{H}_1}\right]\tau}.$$

Наконец, спустя τ *сек* величина σ становится равной

$$\sigma(2\tau) = e^{-i\left[(\omega_0-\omega)I_z+\mathscr{H}_1\right]\tau} \sigma(\tau_+) e^{i\left[(\omega_0-\omega)I_z+\mathscr{H}_1\right]\tau}. \tag{XI.24}$$

Поскольку $(\omega_0 - \omega)I_z$ коммутирует как с $\mathscr{H}_1$, так и $\widetilde{\mathscr{H}_1}$, это выражение можно переписать в виде

$$\sigma(2\tau) = -e^{-i\mathscr{H}_1\tau} e^{-i\widetilde{\mathscr{H}_1}\tau} I_x e^{i\widetilde{\mathscr{H}_1}\tau} e^{i\mathscr{H}_1\tau}. \tag{XI.25}$$

В (XI.25) теперь не входит ω_0. Амплитуда сигнала эха пропорциональна $E(2\tau)$

$$E(2\tau) = \mathrm{Sp}\left\{e^{-i\mathscr{H}_1\tau} e^{-i\widetilde{\mathscr{H}_1}\tau} I_x e^{i\widetilde{\mathscr{H}_1}\tau} e^{i\mathscr{H}_1\tau} I_x\right\} \tag{XI.26}$$

Задача очень упрощается, если отношения J/δ настолько малы, что можно применить теорию возмущений первого порядка, изложенную в § 1. В этом случае допустимо

заменить сумму $\sum\limits_{k<l} J_{kl}(\mathbf{i}_k\cdot\mathbf{i}_l)$ на $\sum\limits_{k<l} J_{kl}i_{kz}i_{lz}$, которая коммутирует с $\sum\limits_{k}\delta_k i_{kz}$, принимает следующий простой вид:

$$E(2\tau)=\mathrm{Sp}\left\{\exp\left(-2i\tau\sum_{k<l}J_{kl}i_{kz}i_{lz}\right)I_x\exp\left(2i\tau\sum_{k<l}J_{kl}i_{kz}i_{lz}\right)I_x\right\}. \qquad \text{(XI.27)}$$

Последнее выражение не зависит от δ. Отсюда следует, что химические сдвиги δ не могут быть определены из огибающей сигнала эха в отсутствие J-взаимодействий (иначе дело обстоит при наблюдении сигнала свободной прецессии, как показано в § 6).

Например, для двух спинов $1/2$, взаимодействие между которыми характеризуется постоянной J, легко найти, что $E(2\tau)$ просто пропорционально $\cos J\tau$. В качестве более общего примера, когда δ и J сравнимы по величине, рассмотрим задачу двух спинов $1/2$, спектр которых был вычислен в § 2 для случая непрерывного воздействия. Два гамильтониана

$$\mathscr{H}_1=\frac{1}{2}\,\delta(s_z-s'_z)+J(\mathbf{s}\cdot\mathbf{s}'),$$
$$\widetilde{\mathscr{H}_1}=-\frac{1}{2}\,\delta(s_z-s'_z)+J(\mathbf{s}\cdot\mathbf{s}')$$

обладают одним и тем же спектром с энергиями, равными (в единицах частоты)

$$a=d=\frac{1}{4}\,J,\qquad b=-\frac{1}{4}\,J+\frac{1}{2}\,\Delta,\qquad c=-\frac{1}{4}\,J-\frac{1}{2}\,\Delta,$$

где

$$\Delta=\sqrt{J^2+\delta^2}.$$

Однако их собственные состояния различны и $[\mathscr{H}_1,\widetilde{\mathscr{H}_1}]\neq 0$. Собственные состояния, соответствующие $\mathscr{H}_1$, равны

$$|a\rangle=|+,+\rangle,\qquad |b\rangle=p|+,-\rangle+q|-,+\rangle,$$
$$|c\rangle=-q|+,-\rangle+p|-,+\rangle,\qquad |d\rangle=|-,-\rangle,$$

причём

$$p=\cos\frac{\varphi}{2},\qquad q=\sin\frac{\varphi}{2}$$

и

$$\operatorname{tg}\varphi=\frac{J}{\delta},\qquad -\frac{\pi}{2}\leqslant\varphi\leqslant\frac{\pi}{2}.$$

Собственные состояния $\widetilde{\mathscr{H}_1}$ получаются из собственных состояний $\mathscr{H}_1$ обращением всех спинов

$$|\widetilde{a}\rangle=|-,-\rangle=|d\rangle,\qquad |\widetilde{b}\rangle=q|+,-\rangle+p|-,+\rangle,$$
$$|\widetilde{c}\rangle=p|+,-\rangle-q|-,+\rangle,\qquad |\widetilde{d}\rangle=|+,+\rangle=|a\rangle.$$

Выражение (XI.26) легко оценить, используя представление, в котором один из двух гамильтонианов, например $\mathscr{H}_1$, диагонален, и замечая, что от нуля отличны лишь следующие произведения собственных векторов состояний, соответствующих $\mathscr{H}_1$ и $\widetilde{\mathscr{H}_1}$:

$$\begin{gathered}\langle a|\widetilde{d}\rangle = \langle\widetilde{a}|d\rangle = 1,\\ \langle b|\widetilde{b}\rangle = -\langle c|\widetilde{c}\rangle = 2pq,\\ \langle b|\widetilde{c}\rangle = \langle c|\widetilde{b}\rangle = p^2 - q^2.\end{gathered}$$

Все эти произведения, так же как и комплексно-сопряжённые им, вещественны. В результате имеем

$$\begin{aligned}E(2\tau) &= \left(p^2-q^2\right)^2\cos\bigl\{(a+d-b-c)\tau\bigr\} + pq(p+q)^2\cos\bigl\{(a+d-2b)\tau\bigr\} -\\ &\quad - pq(p-q)^2\cos\bigl\{(a+d-2c)\tau\bigr\} =\\ &= \cos^2\varphi\cos J\tau + \frac{1}{2}\sin\varphi(1+\sin\varphi)\cos\bigl\{(J-\Delta)\tau\bigr\} -\\ &\quad - \frac{1}{2}\sin\varphi(1-\sin\varphi)\cos\bigl\{(J+\Delta)\tau\bigr\} =\\ &= \frac{\delta^2}{\Delta^2}\cos J\tau + \frac{J^2}{\Delta^2}\cos\Delta\tau\cos J\tau + \frac{J}{\Delta}\sin\Delta\tau\sin J\tau.\end{aligned} \tag{XI.28}$$

При $J/\delta \ll 1$ выражение (XI.28) сводится к простому выражению $\cos J\tau$, как и было предсказано выше.

Метод спинового эха описан в гл. III. Чтобы исключить диффузионное затухание, вместо наблюдения величины сигнала первого эха $E(2\tau)$ в зависимости от τ после единственного рефокусирующего 180°-импульса, действующего в момент τ, наблюдают величину сигнала n-го эха в момент $2n\tau'$ в зависимости от n после n рефокусирующих 180°-импульсов в моменты τ', $3\tau'$, …, $(2n-1)\tau'$. Путём очевидного обобщения (XI.26) величина сигнала n-го эха определяется произведением чередующихся сомножителей

$$E(2n\tau') = \mathrm{Sp}\Bigl\{e^{-i\mathscr{H}_1\tau'}e^{-i\widetilde{\mathscr{H}_1}\tau'}e^{-i\mathscr{H}_1\tau'}\ldots I_x\ldots e^{i\mathscr{H}_1\tau'}e^{i\widetilde{\mathscr{H}_1}\tau'}e^{i\mathscr{H}_1\tau'}I_x\Bigr\}. \tag{XI.29}$$

Выражения (XI.26) и (XI.29) для $n\tau' = \tau$, вообще говоря, не совпадают. Исключением является случай $J/\delta \ll 1$, когда можно пренебречь некоммутативностью $\mathscr{H}_1$ и $\widetilde{\mathscr{H}_1}$; при этом второй метод позволяет точно измерить J.

Если применять не 180°-ные рефокусирующие импульсы, то расчёты становятся сложнее, результаты более запутанными и интерпретация наблюдаемых осциллограмм также становится значительно более сложной. Так, например, для рефокусирующего 90°-импульса формулу (XI.28) необходимо заменить следующей [8]:

$$\left|E(2\tau)\right| \sim \frac{\delta^2}{2\left(\delta^2+J^2\right)}\left(1+\frac{J^2}{2\delta^2} - 2\sin^2\frac{J\tau}{2}\sin^2\frac{\sqrt{J^2+\delta^2}\,\tau}{2}\right). \tag{XI.30}$$

Формула (XI.30), в частности, при $J/\delta \ll 1$ принимает вид

$$\left|E(2\tau)\right| \sim \frac{1}{2}\left(1-2\sin^2\frac{J\tau}{2}\sin^2\frac{\delta\tau}{2}\right).$$

Последнее выражение сложнее выражения $\cos J\tau$, получающегося при 180°-ном рефокусирующем импульсе. Однако подчеркнём, что, несмотря на эти трудности, авторы работы [8] смогли измерить значительное число постоянных J и δ с достаточной точностью. Высокая точность была впоследствии подтверждена результатами измерений методом непрерывного воздействия с использованием техники высокого разрешения.

В. ШИРИНА ЛИНИИ В МУЛЬТИПЛЕТНЫХ СПЕКТРАХ

§ 8. ВЛИЯНИЕ КВАДРУПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА НА ШИРИНУ ЛИНИЙ

В некоторых рассмотренных выше примерах мультиплетных структур, в частности наблюдаемых в BrF_5, в дихлорацетальдегиде $CHCl_2-CHO$ и т. д., не было обнаружено влияния ядерных спинов хлора и брома. Это обусловлено тем, что указанные ядра имеют спины I', большие $1/2$, и обладают квадрупольными моментами, которые сильно взаимодействуют с локальными электрическими полями посредством релаксационного механизма, описанного в гл. VIII. Поэтому времена жизни различных состояний $I'_z = M'$ малы. Ранее было показано, что если два взаимодействующих между собой спина I и I' принадлежат к различным сортам, то резонансный спектр спина I является мультиплетом с частотами

$$\omega_I(M') = -\gamma_I H_0 + JM'. \tag{XI.31}$$

Если вследствие релаксации спина I' величина $\omega_I(M')$ скачкообразно изменяется от одного из значений (XI.31) к другому с частотой, большей частоты J, то различные линии мультиплета сольются и будет наблюдаться только одна линия со средней частотой $-\gamma_I H_0$. Эта задача была рассмотрена подробно в гл. X на примере сужения линии за счёт движения спинов, где была выведена общая формула (X.61), описывающая форму спектра в зависимости от частоты этих скачкообразных изменений Другие варианты расчётов рассмотрены разными авторами [1].

Аналогичные эффекты могут быть вызваны химическим обменом. Если в данной молекуле спин I находится в условиях резонанса и взаимодействует со спином I', который заменяется через короткие промежутки времени другими спинами того же самого сорта, то это будет влиять на спектр I таким же образом, как если бы спин I' испытывал переход, не покидая молекулу. То же относится к случаю, когда вместо «нерезонансного» ядра I' от одной молекулы к другой перемещается «резонансное» ядро I. Если в новой молекуле (не обязательно химически тождественной с молекулой, только что им покинутой) спин I имеет другое положение и, следовательно, другой химический сдвиг, то, естественно, может происходить усреднение этого сдвига.

Химики широко стали использовать указанные эффекты химического обмена для изучения скоростей реакций. По данному вопросу существует специальная и быстро растущая литература.

По мере того как частота скачкообразных переходов, изменяющих резонансную частоту (XI.31) от одного значения к другому, увеличивается, спектр изменяется следующим образом. Сначала каждая из линий (XI.31) расширяется на величину, которая, как вскоре будет показано, обратно пропорциональна времени жизни состояния $I'_z = M'$ спина I'. В этом проявляется влияние скачков, вызванных химическим обменом, на спин I. С ростом частоты скачков Ω появляется сложный широкий спектр, который при дальнейшем увеличении Ω сужается в одну линию с частотой средней из значений (XI.31). Наконец, если Ω достигает величины, сравнимой с ларморовской частотой ω_0, то скачки определяют механизм релаксации спина I. Последний результат уже был рассмотрен в гл. VIII, где приведены примеры взаимодействия спина I с другим спином I' типа $\hbar A(\mathbf{I}\cdot\mathbf{I}')$ и релаксации, либо за счёт быстрой модуляции постоянной A при химическом обмене, либо за счёт очень быстрой релаксации спина I'. Примером релаксации первого типа служила релаксация обоих ядерных спинов в HF, примером релаксации второго типа — релаксация протонов в водных растворах Mn^{2+}.

Чтобы изучить начальные стадии искажения мультиплетной структуры в зависимости от увеличения частоты скачков $\mathbf{\Omega}$, рассмотрим сначала спин $I = 1/2$, связанный со спином I' взаимодействием $\hbar J(\mathbf{I}\cdot\mathbf{I}')$. Механизм релаксации спина обусловлен квадрупольными взаимодействиями. Если $\mathbf{\Omega} \ll J$, то при переходах между двумя состояниями спина I $|a\rangle = |+, M'\rangle$ и $|b\rangle = |-, M'\rangle$ с частотой $\omega_{ab} = \omega_0 + JM'$ возникает линия, ширина которой определяется по формуле (X.45)

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{t_a} + \frac{1}{t_b}\right). \tag{XI.32}$$

В этой формуле, которая определяет ширину линии, обусловленную флуктуирующим возмущением, $1/T_2'$ представляет собой так называемую адиабатическую ширину, связанную с модуляцией частоты ω_{ab} резонанса возмущением, а t_a и t_b — времена жизни начального и конечного состояний. Если релаксация спина I' рассматривается как единственная причина уширения, то очевидно, что $1/T_2' = 0$, поскольку состояние $I_z' = M'$ спина I' является одинаковым для обоих состояний $|a\rangle$ и $|b\rangle$ объединённой системы и релаксация спина I' не может влиять на резонансную частоту ω_{ab}. С другой стороны, $t_a = t_b = \tau_{M'}$, где $\tau_{M'}$ — время жизни состояния $I_z' = M'$, и ширина линии, соответствующая переходам с частотой ω_{ab}, точно равна $1/\tau_{M'}$. Величина, обратная времени жизни $1/\tau_{M'}$, равна

$$\frac{1}{\tau_{M'}} = \sum_{M''} P_{M'M''}, \tag{XI.33}$$

где $P_{M'M''}$ — вероятность перехода в единицу времени из состояния M' в состояние M'', вызванного квадрупольным взаимодействием спина I' с флуктуирующим градиентом локального электрического поля (см. гл. VIII, § 6). Если предположить для простоты, что происходит сильное сужение (ограничение является жёстким, ибо в достаточно вязкой жидкости, где это предположение несправедливо, линии будут слишком широкими для того, чтобы вообще можно было наблюдать мультиплетную структуру), то прямое применение результатов, полученных в гл. VIII, § 6, в, с использованными там обозначениями приводит к следующим выражениям для вероятностей переходов:

$$\begin{aligned} P_{M',M'\pm 2} &= \frac{3}{80}\left(\frac{eQ}{\hbar}\frac{\partial^2 V}{\partial z'^2}\frac{1}{I(2I-1)}\right)^2\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\left|\langle M'|I_\mp'^{\,2}|M'\pm 2\rangle\right|^2\tau_c,\\ P_{M',M'\pm 1} &= \frac{3}{80}\left(\frac{eQ}{\hbar}\frac{\partial^2 V}{\partial z'^2}\frac{1}{I(2I-1)}\right)^2\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\left|\langle M'|I_\mp' I_z' + I_z' I_\mp'|M'\pm 1\rangle\right|^2\tau_c. \end{aligned} \tag{XI.34}$$

Вводя время спин-решёточной релаксации T ядерного спина I' (однозначно определённое формулой (VIII.137), если имеет место сильное сужение), (XI.34) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{M'}} = \frac{1}{T}\frac{1}{2\left[4I(I+1)-3\right]}\Big[&\left|\langle M'|I_+'^{\,2}|M'-2\rangle\right|^2 + \left|\langle M'|I_-'^{\,2}|M'+2\rangle\right|^2 +\\ &+\left|\langle M'|I_z'I_+' + I_+'I_z'|M'-1\rangle\right|^2 + \left|\langle M'|I_z'I_-' + I_-'I_z'|M'+1\rangle\right|^2\Big]. \end{aligned} \tag{XI.35}$$

Для $I' = 1$ (XI.35) даёт

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{-1}} = \frac{3}{5T}, \qquad \frac{1}{\tau_0} = \frac{2}{5T},$$

для $I = 3/2$ имеем

$$\frac{1}{\tau_{3/2}} = \frac{1}{\tau_{1/2}} = \frac{1}{\tau_{-1/2}} = \frac{1}{\tau_{-3/2}} = \frac{1}{T}.$$

Если спин $I = 1/2$ взаимодействует со спином $I' = 1$, то спектр I представляет собой триплет, а спектр I' — дублет. Две линии дублета имеют одинаковую ширину $1/T$, центральная линия триплета имеет ширину $2/5T$, а две боковые линии — $3/5T$. В случае взаимодействия спина $I = 1/2$ со спином $I' = 3/2$ четыре линии квадруплета для I и две линии дублета для I' будут иметь одну и ту же ширину $1/T$. Эти результаты совпадают с результатами измерений ширин линий, которые для протонов, связанных с N^{14} в NH_3, находятся в отношении 3 : 2 : 3, а для протонов, связанных с B^{11} ($I' = 3/2$) в $NaBH_4$, одинаковы для всех четырёх линий. Если $\boldsymbol{\Omega}$ сравнима с J, то предыдущий расчёт оказывается неверным и нужно использовать общую формулу (X.61)

$$I(\omega) \sim \mathrm{Re}\{\mathbf{W} \cdot A^{-1} \cdot \mathbf{l}\}. \tag{XI.36}$$

В этой формуле вектор $\mathbf{W}$ имеет составляющие, пропорциональные принятым a priori вероятностям переходов для различных частот мультиплета, т. е. населённостям состояний $I'_z = M'$, а вектор $\mathbf{l}$ равен

$$\mathbf{l} = \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Матрица A имеет элементы

$$A_{M'M''} = \left[i(\omega_0 + JM' - \omega) - \frac{1}{\tau_{M'}}\right]\delta_{M'M''} + P_{M'M''}, \tag{XI.37}$$

где $P_{M'M''}$ определяются формулой (XI.34). Для спина $I' = 1$ имеем

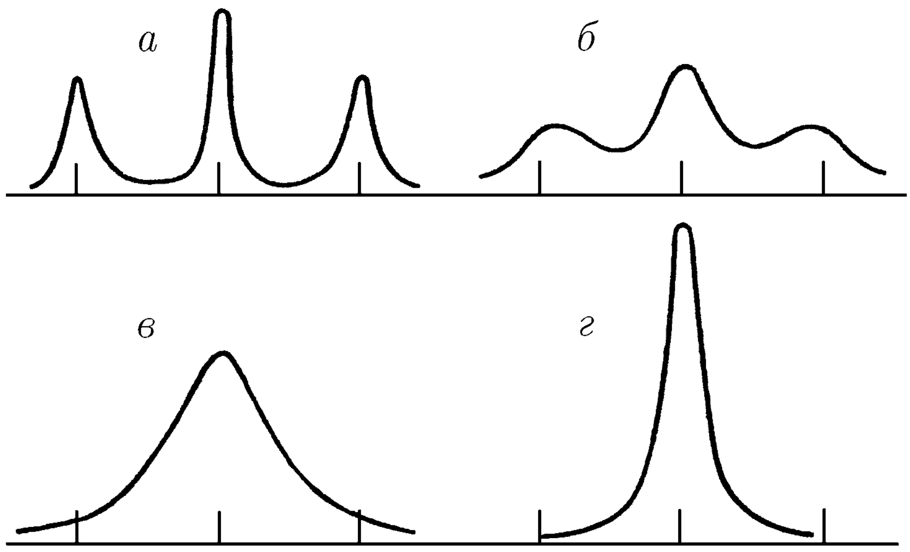
$$A = \begin{pmatrix} i(\omega_0 - \omega + J) - \dfrac{3}{5T} & \dfrac{1}{5T} & \dfrac{2}{5T} \\ \dfrac{1}{5T} & i(\omega_0 - \omega) - \dfrac{2}{5T} & \dfrac{1}{5T} \\ \dfrac{2}{5T} & \dfrac{1}{5T} & i(\omega_0 - \omega - J) - \dfrac{3}{5T} \end{pmatrix}$$

и (XI.36) даёт [9]

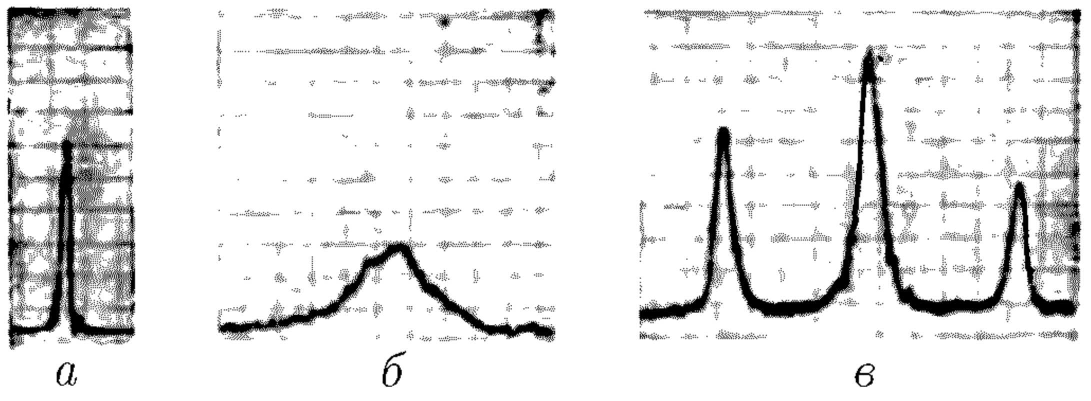
$$I(x) = \frac{45 + \eta^2(5x^2 + 1)}{225x^2 + \eta^2(34x^4 - 2x^2 + 4) + \eta^4(x^6 - 2x^4 + x^2)}, \tag{XI.38}$$

где $x = (\omega_0 - \omega)/J$, $\eta = 5TJ$. На фиг. 88, взятой из работы [9], видно изменение спектра по мере того, как параметр η^2 изменяется от 1000 до 1.

Случай аналогичных искажений мультиплетного спектра вследствие химического обмена может быть проиллюстрирован на примере спектра гидроксильного протона в этиловом спирте C_2H_5OH [10]. Необходимо принять специальные меры для обеспечения очень высокой чистоты образца, ибо в противном случае гидроксильный протон даёт одну линию, несмотря на то, что его связь с группой CH_2 должна (в приближении первого порядка, когда $|\delta_H(CH_2) - \delta_{H'}(OH)| \ll |J_{HH'}|$) привести к появлению триплета с центральной линией, интенсивность которой в 2 раза больше интенсивности боковых линий. На фиг. 89, взятой из работы [10], изображён спектр гидроксильного протона для различных малых концентраций соляной кислоты, которая действует на



Фиг. 88. Теоретическая форма линии спектров ядер со спином $1/2$, взаимодействующих с ядром со спином I, согласно (XI.38). *а* — $\eta^2 = 10^3$; *б* — $\eta^2 = 10^2$; *в* — $\eta^2 = 10$; *г* — $\eta^2 = 1$. Вертикальными линиями показано положение триплета в отсутствие квадрупольной релаксации.



Фиг. 89. Сигнал от протона гидроксильной группы в этиловом спирте при изменении концентрации HCl. *а* — $5 \cdot 10^{-5}$ н; *б* — 10^{-5} н; *в* — $3{,}8 \cdot 10^{-6}$ н.

обмен, как катализатор. Теоретическую форму спектра можно получить из формулы (XI.36). Чтобы учесть, что комбинация $I'_z = 0$ для двух протонов группы CH_2 в 2 раза вероятнее каждой из комбинаций $I'_z = \pm 1$, вектор $\mathbf{W}$ следует взять в виде $\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix}$. При этом предполагается, что скачкообразные переходы спина от одной молекулы к другой можно просто описать как скачок его частоты $\omega_0 + JM'$, вызванный изменением I'_z. В частном случае, когда I'_z имеет в новой молекуле такое же значение, что и в старой, спин I ничего не «замечает». Это «адиабатическое» приближение справедливо до тех пор, пока частота обмена $1/\tau$ значительно меньше разности δ между ларморовскими частотами спинов I и I' и пока частота переходов, вызванных химическим обменом при одновременном переворачивания спинов I и I', пренебрежимо мала. Для спирта, где при 30 *МГц* δ имеет величину порядка $2\pi \cdot 30$ *Гц*, такое ограничение является

довольно сильным. В этом случае матрица A даётся формулой

$$A = \begin{pmatrix} i(\omega_0 - \omega + J) - \dfrac{3}{4\tau} & \dfrac{1}{2\tau} & \dfrac{1}{4\tau} \\ \dfrac{1}{4\tau} & i(\omega_0 - \omega) - \dfrac{1}{2\tau} & \dfrac{1}{4\tau} \\ \dfrac{1}{4\tau} & \dfrac{1}{2\tau} & i(\omega_0 - \omega - J) - \dfrac{3}{4\tau} \end{pmatrix}$$

где τ — постоянная времени химического обмена. Формула (XI.36) для формы спектра приводит к выражению

$$I(\omega) = \frac{32 + \eta^2(2x^2 + 1)}{64x^2 + \eta^2(1 + 8x^4) + \dfrac{1}{4}\eta^4 x^2 (1 - x^2)^2}, \qquad \text{(XI.38a)}$$

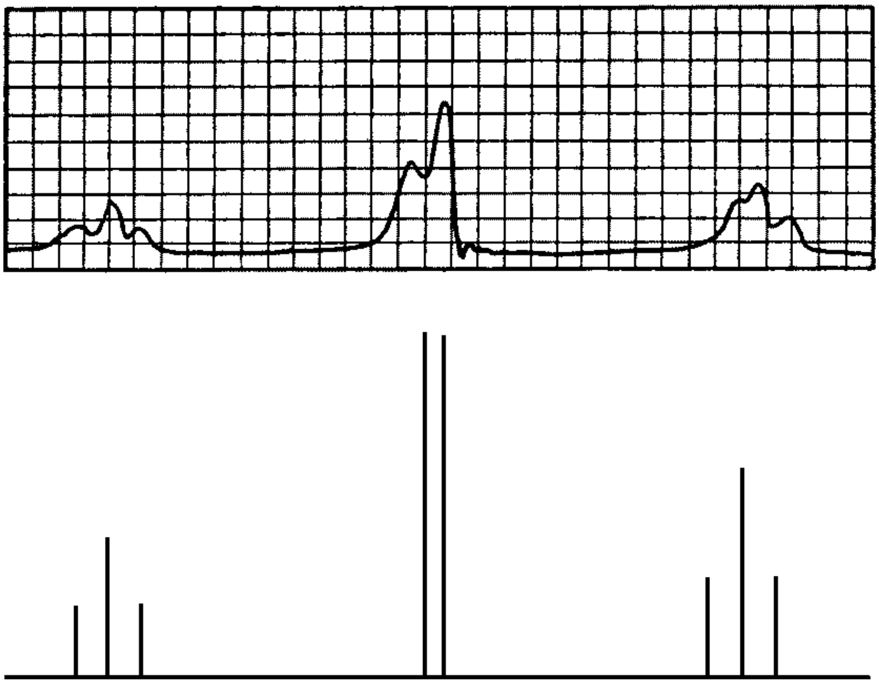
причём $\eta = 4J\tau$.

§ 9. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА ШИРИНУ ЛИНИИ

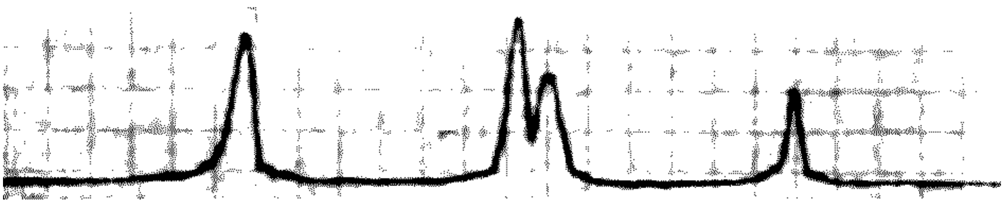
Зависимость ширины линии, соответствующей переходу, который совершает спин I или группа эквивалентных спинов, от времён жизни других связанных с ним спинов I' может проявиться также и в отсутствие химического обмена и квадрупольной релаксации при наличии только магнитной релаксации. Ярким примером служит случай, когда спин I' образован двумя эквивалентными спинами $i' = 1/2$. Как упоминалось раньше, в этом случае спектр, соответствующий спину I, в первом приближении представляет собой триплет с центральной линией $I'_z = 0$, в 2 раза более интенсивной, чем боковые линии. Однако в более высоком приближении две компоненты центральной линии, соответствующие $I'_z = 0$, $I' = 1$ и $I'_z = 0$, $I' = 0$, расщепляются и могут быть практически разрешены. Синглетная спиновая волновая функция состояния $I' = 0$ антисимметрична по отношению к двум спинам и поэтому нечувствительна к любому симметричному возмущению, например билинейному взаимодействию между спинами i' или локальной неоднородности поля в пределах расстояния между ними. Следовательно, это состояние имеет значительно большее время жизни, чем триплетное состояние $I'_z = 0$, $I' = 1$ и две центральные линии спектра, соответствующего спину I, должны иметь неравные ширины и, будучи равными по интенсивности, неравные высоты.

Вышеизложенное иллюстрируют фиг. 90 и 91 (взятые из работ [10, 3]), на которых представлен соответственно спектр группы CH_3 этилового спирта, взаимодействующей с группой CH_2, и спектр протона в 1,1,2-трихлорэтане, взаимодействующего с двумя эквивалентными протонами.

В качестве примера количественных расчётов с помощью теории ширины линий в мультиплетных спектрах рассмотрим более простую задачу (см. § 2) двух спинов $i = i' = 1/2$ со связью J и относительным сдвигом δ; последний имеет величину, сравнимую с J. Сначала будем считать, что механизм уширения является «внешним», т. е. описывается случайным магнитным полем. Если это поле обусловлено диполь-дипольным взаимодействием спинов i, i' со спинами разных сортов, например электронными спинами растворённых парамагнитных примесей или с ядерными спинами других сортов, то можно сделать предположение, что время корреляции очень мало (сильное сужение). (Если локальное поле обусловлено *скалярным* взаимодействием



Фиг. 90. Спектр метиловой группы CH_3 этилового спирта. Три группы линий соответствуют значениям $I'_z = -1, 0, 1$ полного спина I'_z двух протонов метиленовой группы CH_2, с которой взаимодействует метиловая группа. В центральной группе из двух линий более узкая линия соответствует синглетному состоянию $I'_z = 0$, $I' = 0$ метиленовой группы, а более широкая линия соответствует триплетному состоянию $I'_z = 0$, $I' = 1$ (см. текст).



Фиг. 91. Спектр одиночного протона A в 1,1,2-трихлорэтане, взаимодействующего с группой из двух эквивалентных протонов B. Наиболее узкая и интенсивная из двух центральных линий соответстует синглетному состоянию $I'_z = 0$, $I' = 0$ протонов B (см. текст).

с другим спином I' и случайным образом модулируется химическим обменом или релаксацией спина I', как было показано в § 8, то это предположение несправедливо.) Ширины линий, которые соответствуют четырём переходам с частотами ω_{ab}, ω_{ac}, ω_{bd}, ω_{cd} между четырьмя состояниями $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$, $|d\rangle$, описываемыми выражениями (XI.12) и (XI.8), определяются формулой (XI.32). Пусть H_x, H_y, H_z и H'_x, H'_y, H'_z — значения локального флуктуирующего поля в месте нахождения каждого спина, тогда гамильтониан возмущения $\hbar\mathscr{H}_1$ определяется выражением

$$\mathscr{H}_1 = -\gamma(H_x i_x + H_y i_y + H_z i_z + H'_x i'_x + H'_y i'_y + H'_z i'_z). \tag{XI.39}$$

В приближении экстремального сужения величины $1/T'_2(ab)$ и $1/\tau_a$ определяются фор-

мулами

$$\frac{1}{T_2'(ab)} = \tau_c \overline{\left(\langle a|\mathscr{H}_1|a\rangle - \langle b|\mathscr{H}_1|b\rangle\right)^2}, \tag{XI.40}$$

$$\frac{1}{\tau_a} = 2\tau_c \overline{\left(\left|\langle a|\mathscr{H}_1|b\rangle\right|^2 + \left|\langle a|\mathscr{H}_1|c\rangle\right|^2 + \left|\langle a|\mathscr{H}_1|d\rangle\right|^2\right)}. \tag{XI.41}$$

Будем считать, что имеет место полная изотропия, так что квадраты $\overline{H_x^2}$ и $\overline{H_x'^2}$ равны между собой ($\overline{H_x^2} = \overline{H_x'^2} = {}^1\!/\!_3\,\overline{H^2}$), а перекрёстные произведения типа $\overline{H_xH_y} = \overline{H_x'H_y'}$ равны нулю. Остаётся ввести предположение о характере корреляции $\overline{H_xH_x'}$ между полями, которые «чувствуют» спины i и i'. Сделаем одно из двух следующих предельных предположений.

1. Корреляция между двумя полями полностью отсутствует [11] и $\overline{H_xH_x'} = 0$. Такое предположение не будет слишком неосновательным, если расстояние наибольшего сближения между спином i (или i') и, скажем, парамагнитным ионом оказывается значительно меньше расстояния между i и i'. В этом случае очень простой расчёт с учётом (XI.40), (XI.41) и (XI.8) приводит к одинаковой ширине для четырёх переходов

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^2\,\overline{H^2}\,\tau_c. \tag{XI.42}$$

Полученный результат следует сопоставить со значением $1/T_2 = {}^2\!/\!_3\gamma^2\,\overline{H^2}\,\tau_c$, которое легко вычислить для случая одного спина ${}^1\!/\!_2$ и аналогичного релаксационного механизма. Четыре линии имеют ширину, которая в ${}^3\!/\!_2$ раза больше ширины, полученной для одного спина.

2. Два поля полностью коррелируют. Аналогичное вычисление даёт

$$\begin{gathered}\frac{1}{T_2(ab)} = \frac{1}{T_2(bd)} = \gamma^2\,\overline{H^2}\,\tau_c\left(1 + \frac{2pq}{3}\right),\\ \frac{1}{T_2(ac)} = \frac{1}{T_2(cd)} = \gamma^2\,\overline{H^2}\,\tau_c\left(1 - \frac{2pq}{3}\right).\end{gathered} \tag{XI.43}$$

Ширины двух внешних (и более слабых линий) относятся к ширинам двух внутренних линий, как $\dfrac{1 - {}^1\!/\!_3|\sin\varphi|}{1 + {}^1\!/\!_3|\sin\varphi|}$, где $\operatorname{tg}\varphi = J/\delta$.

Измерение ширин линий в образце, в который добавлены в достаточном количестве парамагнитные ионы, чтобы внешняя релаксация являлась главным источником расширения линии, позволяет решить вопрос о том, какое из предположений 1 или 2 более правильно.

Ширину линий четырёх переходов можно также вычислить, предполагая, что релаксация осуществляется благодаря диполь-дипольному взаимодействию между спинами i и i'. При сравнении ширин линий, вычисленных таким способом с ширинами в отсутствие J-взаимодействия, необходимо выяснить, предполагалось ли существование сдвига частоты δ или нет. Действительно ширина линии двух тождественных спинов ($i = {}^1\!/\!_2$), обусловленная их диполь-дипольным взаимодействием, описывается при сильном сужении формулой

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{b^6}\,\tau_c, \tag{XI.44}$$

где b — расстояние между спинами. С другой стороны, если ларморовские частоты двух спинов различаются достаточно сильно, так что их линии хорошо разделены,

то ширина линии определяется с помощью теории взаимодействия между неодинаковыми спинами. Как показано в гл. VIII, § 7, б, она составляет $^2/_3$ от ширины линии одинаковых спинов и, таким образом, равна

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma^4 \hbar^2}{b^6}\,\tau_c. \tag{XI.44a}$$

Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия определяется формулами (VIII.67) – (VIII.69). Вычисляя ширину линии по формуле (XI.32) и используя формулы (XI.40) и (XI.41), легко найти

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2(ab)} &= \frac{1}{T_2(bd)} = \frac{17}{20}\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{b^6}\,\tau_c\left(1 + \frac{7}{17}\sin\varphi\right), \\ \frac{1}{T_2(ac)} &= \frac{1}{T_2(cd)} = \frac{17}{20}\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{b^6}\,\tau_c\left(1 - \frac{7}{17}\sin\varphi\right) \end{aligned} \tag{XI.45}$$

Отношение ширин $\dfrac{1 - {}^7/_{17}\sin\varphi}{1 + {}^7/_{17}\sin\varphi}$ более слабых линий к более сильным линиям не очень отличается от отношения, которое получается при внешней когерентной релаксации, но абсолютные значения ширин оказываются меньше (не больше чем для двух идентичных спинов).

Используя вычисления, аналогичные выполненным выше, можно анализировать и более сложные случаи.

ГЛАВА XII

СИЛЬНЫЕ РАДИОЧАСТОТНЫЕ ПОЛЯ

На протяжении всей книги неоднократно подчеркивалось, что лучший, если не единственный, способ исследования ядерного магнетизма основан на применении радиочастотных полей, частоты которых лежат в окрестности ларморовской частоты спинов или, в более общем смысле, в окрестности резонансной частоты $\nu = E/h$, соответствующей переходу между двумя уровнями системы спинов. В гл. III было показано, что феноменологические уравнения Блоха могут быть применены для описания переходных и установившихся процессов в системе спинов, находящейся во вращающемся поле произвольной амплитуды. Для жидких образцов такое описание является количественно точным. Однако для твёрдых тел оно в лучшем случае даёт только качественно правильные результаты, а иногда может приводить к совершенно неправильным выводам. Никаких доказательств справедливости уравнений Блоха, полученных из основных положений, ранее не было приведено. На протяжении всей книги радиочастотные поля предполагались либо достаточно слабыми, чтобы вызываемое ими возмущение состояния системы спинов было пренебрежимо малым, либо, наоборот (как в импульсных методах), настолько сильными и действующими в течение такого малого промежутка времени, что в течение этих промежутков времени можно было пренебречь спин-спиновыми и спин-решёточными взаимодействиями и использовать приближение свободных спинов, рассмотренное в гл. II.

Предполагалось также, в частности при обсуждении экспериментов с динамической поляризацией, что поляризацию $\langle S_z \rangle$ спина S можно заметно уменьшить, помещая его в сильное радиочастотное поле, частота которого равна ларморовской частоте ω_S этого спина, или даже выравнить населённости двух уровней системы спинов.

В настоящей главе проведено более фундаментальное исследование поведения системы спинов в сильных радиочастотных полях.

А. СИЛЬНЫЕ РАДИОЧАСТОТНЫЕ ПОЛЯ В ЖИДКОСТЯХ

§ 1. НЕВЯЗКИЕ ЖИДКОСТИ

С точки зрения ядерного магнетизма образец можно назвать жидким в том случае, если внутренние движения усредняют различные спин-спиновые взаимодействия, описываемые с помощью локальных полей, и если время корреляции, связанное с этими движениями, достаточно мало. Так, если $\hbar\mathscr{H}_1$ — гамильтониан, соответствующий упомянутым взаимодействиям, то для жидкого образца $|\mathscr{H}_1|\tau_c$ должно быть малым числом. Поэтому некоторые металлы, в которых диффузия приводит к заметному сужению резонансной линии, можно называть «жидкостями» при температурах значительно более низких, чем температура плавления. В гл. VIII было показано, что в случае такой «жидкости» может быть написано основное линейное уравнение для скорости изменения матрицы плотности σ, описывающей статистическое поведение системы спинов. Используя основное уравнение, можно показать, что для многих механизмов релаксации, например, таких, как диполь-дипольное взаимодействие меж-

ду одинаковыми спинами или флуктуирующее квадрупольное взаимодействие (при условии сильного сужения), макроскопическая намагниченность ядерной системы в отсутствие приложенных радиочастотных полей подчиняется уравнениям Блоха.

Исследуем теперь вопрос о том, при каких условиях система спинов, описываемая уравнениями Блоха в отсутствие радиочастотных полей, будет им подчиняться и при наличии радиочастотного поля. В гл. VIII было показано, что предположение о высокой температуре решётки и малом времени корреляции τ_c приводит в представлении взаимодействия к следующему основному уравнению:

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma^*}{dt} &= -\int\limits_0^t \overline{\left[\mathscr{H}_1^*(t), \left[\mathscr{H}_1^*(t-\tau), \sigma^* - \frac{1}{A}\frac{\hbar\mathscr{F}}{kT}\right]\right]}\, d\tau \approx \\ &\approx -\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{\left[\mathscr{H}_1^*(t), \left[\mathscr{H}_1^*(t-\tau), \sigma^* - \frac{1}{A}\frac{\hbar\mathscr{F}}{kT}\right]\right]}\, d\tau,\end{aligned} \tag{XII.1}$$

где

$$\begin{aligned}\mathscr{H}_1^*(t) &= e^{i\mathscr{H}_0 t} e^{i\mathscr{F}t}\mathscr{H}_1 e^{-i\mathscr{F}t} e^{-i\mathscr{H}_0 t} = e^{i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{H}_1(t) e^{-i\mathscr{H}_0 t},\\ \sigma^*(t) &= e^{i\mathscr{H}_0 t}\sigma e^{-i\mathscr{H}_0 t},\end{aligned} \tag{XII.1a}$$

а черта обозначает шпур, взятый по степеням свободы решётки. Через A обозначено число степеней свободы системы спинов, $\hbar\mathscr{H}_0$, $\hbar\mathscr{F}$ и $\hbar\mathscr{H}_1$ — соответственно гамильтониан системы спинов, решётки и их взаимодействия. Из выражения

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \left[\mathscr{H}_1^*(t-\tau), \mathscr{H}_0 + \mathscr{F}\right] d\tau = i\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{d\tau}\,\mathscr{H}_1^*(t-\tau)\, d\tau = 0, \tag{XII.2}$$

которое является следствием определения (XII.1a), мы пришли к выражению (см. гл. VIII)

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{\left[\mathscr{H}_1^*(t), \left[\mathscr{H}_1^*(t-\tau), \sigma^* - \sigma_0\right]\right]}\, d\tau, \tag{XII.3}$$

в котором

$$\sigma_0 \approx \frac{1}{A}\left(1 - \frac{\hbar\mathscr{F}}{kT}\right) \approx \frac{\exp\left(-\dfrac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}\right)}{\operatorname{Sp}\left\{\exp\left(-\dfrac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}\right)\right\}}$$

представляет собой больцмановскую матрицу плотности для случая теплового равновесия.

Уравнение (XII.3) можно записать в форме

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\frac{1}{2}\, e^{i\mathscr{H}_0 t}\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{\left[\mathscr{H}_1(t), \left[e^{-i\mathscr{H}_0\tau}\mathscr{H}_1(t-\tau)e^{i\mathscr{H}_0\tau}, \sigma - \sigma_0\right]\right]}\, d\tau\right) e^{-i\mathscr{H}_0 t}, \tag{XII.4}$$

и уравнение для матрицы плотности $\sigma = e^{-i\mathscr{H}_0 t}\sigma^* e^{i\mathscr{H}_0 t}$ примет вид

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{dt} &= -i\left[\mathscr{H}_0, \sigma\right] + e^{-i\mathscr{H}_0 t}\,\frac{d\sigma^*}{dt}\, e^{i\mathscr{H}_0 t} = \\ &= -i\left[\mathscr{H}_0, \sigma\right] - \frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{\left[\mathscr{H}_1(t), \left[e^{-i\mathscr{H}_0\tau}\mathscr{H}_1(t-\tau)e^{i\mathscr{H}_0\tau}, \sigma - \sigma_0\right]\right]}\, d\tau = \\ &= -i\left[\mathscr{H}_0, \sigma\right] + f(\sigma - \sigma_0).\end{aligned} \tag{XII.5}$$

Уравнение (XII.5) выражает два обстоятельства. Во-первых, для бесконечной температуры решётки основное уравнение имеет вид

$$\frac{d\sigma}{dt} = i\big[\mathscr{H}_0, \sigma\big] + f(\sigma). \tag{XII.5a}$$

Отсюда, как показано в гл. VIII, могут быть вычислены времена релаксации. Во-вторых, случай высокой, но конечной температуры решётки можно учесть простой заменой $f(\sigma)$ на $f(\sigma - \sigma_0)$ в (XII.5a), где σ_0 — равновесная больцмановская матрица плотности.

При получении выражений (XII.1)–(XII.5) было сделано предположение

(а) $$\exp\left(-\frac{\hbar\mathscr{F}}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\hbar\mathscr{F}}{kT}.$$

Из гл. VIII, § 7, следует, что практически достаточным является менее общее предположение

(б) $$\exp\left(-\frac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}.$$

В дальнейшем мы будем использовать разложение (а). Однако для получения (XII.3) будет использовано также более ограничивающее предположение (б), связанное с более сложными вычислениями.

Теперь применим приведённые выше результаты к случаю, когда спиновый гамильтониан явно содержит время

$$\hbar E(t) = \hbar\mathscr{H}_0 + \hbar E_1(t). \tag{XII.6}$$

В этом случае легко показать, что уравнение (XII.1) всё ещё справедливо при следующих определениях:

$$\begin{gathered} \sigma^* = U(t)\sigma(t)U^{-1}(t), \\ \mathscr{H}_1^*(t) = U(t)e^{i\mathscr{F}t}\mathscr{H}_1 e^{-i\mathscr{F}t}U^{-1}(t) = U(t)\mathscr{H}_1(t)U^{-1}(t). \end{gathered} \tag{XII.7}$$

Здесь унитарный оператор $U(t)$ представляет собой решение дифференциального уравнения

$$\frac{1}{i}\,\frac{dU}{dt}UE(t) \tag{XII.8}$$

при $U(0) = 1$. Введём более общее определение $U(t, t_0)$ как такое решение уравнения (XII.8), что $U(t_0, t_0) = 1$ и $U(t) = U(t, 0)$. Тогда из (XII.8) следует

$$U(t - \tau) = U(t)U(t - \tau, t). \tag{XII.8a}$$

Если зависящая от времени часть $E_1(t)$ спинового гамильтониана мала, то $U(t)$ становится равным просто $e^{i\mathscr{H}_0 t}$, а $U(t-\tau, t)$ — равным $e^{-i\mathscr{H}_0\tau}$. Используя (XII.8a), можно переписать уравнение (XII.1) в форме, аналогичной (XII.4), а именно

$$\begin{gathered} \frac{d\sigma^*}{dt} = -U(t)\times \\ \times\left(\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{\left[\mathscr{H}_1(t), \left[U(t-\tau, t)\mathscr{H}_1(t-\tau)U^{-1}(t-\tau, t), \sigma - \frac{1}{A}\,\frac{\hbar\mathscr{F}}{kT}\right]\right]}\, d\tau\right)U^{-1}(t). \end{gathered} \tag{XII.9}$$

Тогда соответствующее уравнение для σ принимает вид

$$\begin{gathered} \frac{d\sigma}{dt} = -i\big[E(t), \sigma\big] - \\ -\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{\left[\mathscr{H}_1(t), \left[U(t-\tau, t)\mathscr{H}_1(t-\tau)U^{-1}(t-\tau, t), \sigma - \frac{1}{A}\,\frac{\hbar\mathscr{F}}{kT}\right]\right]}\, d\tau. \end{gathered} \tag{XII.10}$$

В случае когда спиновый гамильтониан явно содержит время, возникает два вопроса.

Во-первых, следует выяснить, при каких условиях для бесконечной температуры решётки добавление к независящей от времени статической части $\hbar\mathscr{H}_0$ в уравнении (XII.6) зависящей от времени части $\hbar E(t)$ не влияет на релаксационные члены в основном уравнении. Например, следует выяснить, изменяются ли времена релаксации T_1 и T_2 в присутствии сильного радиочастотного поля.

Во-вторых, если ввести конечную температуру решётки, заменив σ в релаксационных членах на $\sigma - \sigma_0(t)$, где

$$\sigma_0(t) = \frac{\exp\left(-\dfrac{\hbar E(t)}{kT}\right)}{\operatorname{Sp}\left\{\exp\left(-\dfrac{\hbar E(t)}{kT}\right)\right\}}, \tag{XII.11}$$

то возникает вопрос, является ли $\sigma_0(t)$ мгновенной больцмановской матрицей плотности?

Ответим сначала на второй вопрос. Член в уравнении (XII.10)

$$\frac{1}{2A}\frac{\hbar}{kT}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\overline{\Big[\mathscr{H}_1(t), \big[U(t-\tau, t)\mathscr{H}_1(t-\tau)U^{-1}(t-\tau, t), \mathscr{F}\big]\Big]}\,d\tau$$

равен

$$-\frac{1}{2A}\frac{\hbar}{kT}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\overline{\Big[\mathscr{H}_1(t), \big[U(t-\tau, t)\mathscr{H}_1(t-\tau)U^{-1}(t-\tau, t), \widetilde{E}(t-\tau, t)\big]\Big]}\,d\tau, \tag{XII.12}$$

где

$$\widetilde{E}(t-\tau, t) = U(t-\tau, t)E(t-\tau)U^{-1}(t-\tau, t).$$

Выражение (XII.12) является следствием равенства

$$\begin{aligned}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\big[U(t-\tau, t)\mathscr{H}_1(t-\tau)U^{-1}(t-\tau, t), \mathscr{F} + \widetilde{E}(t-\tau, t)\big]\,d\tau = \\ = i\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{d}{d\tau}\big[U(t-\tau, t)\mathscr{H}_1(t-\tau)U^{-1}(t-\tau, t)\big]\,d\tau = 0,\end{aligned} \tag{XII.13}$$

которое получается из выражений (XII.6)–(XII.8) и (XII.8a). Теперь основное уравнение можно записать в виде

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{dt} = -i\big[E(t), \sigma\big] - \\ -\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\overline{\left[\mathscr{H}_1(t), \left[U(t-\tau, t)\mathscr{H}_1(t-\tau)U^{-1}(t-\tau, t), \sigma + \frac{1}{A}\frac{\hbar}{kT}\widetilde{E}(t-\tau, t)\right]\right]}\,d\tau.\end{aligned} \tag{XII.13a}$$

Поскольку в настоящем параграфе рассматриваются «невязкие» жидкости, время корреляции τ_c можно считать настолько малым, что произведение $|E_1(t)|\tau_c$, где $E_1(t)$ — зависящая от времени часть $E(t)$, также очень мало.

Независящая от времени часть $\mathscr{H}_0$ в $E(t)$ может оказаться значительно больше $E_1(t)$, и условие $|\mathscr{H}_0|\tau_c \ll 1$ может как выполняться, так и не выполняться. Если оно выполняется, то происходит сильное сужение.

В интеграле (XII.13a) заметный вклад дают только значения, для которых $|\tau| \lesssim \tau_c$. Для этого интервала значений τ можно написать

$$\begin{aligned} U(t-\tau, t) &= e^{-i\mathscr{H}_0\tau} + O\big(|E_1|\tau_c\big), \\ \widetilde{E}(t-\tau, t) &= \mathscr{H}_0 + e^{-i\mathscr{H}_0\tau}E_1(t-\tau)e^{i\mathscr{H}_0\tau} + O\big(|E_1|\tau_c\big). \end{aligned} \tag{XII.14}$$

Предположим сначала, что $|\mathscr{H}_0| \gg |E_1(t)|$ (предположение сильного сужения не обязательно). В (XII.13a) можно с достаточной точностью заменить $\widetilde{E}(t-\tau, t)$ на $\mathscr{H}_0$ и

$$-\frac{1}{A}\,\frac{\hbar}{kT}\,\widetilde{E}(t-\tau, t) \quad \text{на} \quad -\frac{1}{A}\,\frac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT};$$

внутри коммутатора в (XII.13a) член $-\dfrac{1}{A}\,\dfrac{\hbar}{kT}\,\widetilde{E}(t-\tau, t)$ можно заменить на

$$\frac{1}{A}\left(1 - \frac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}\right) \approx \frac{\exp\left(-\dfrac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}\right)}{\operatorname{Sp}\left\{\exp\left(-\dfrac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}\right)\right\}} = \sigma_0.$$

При релаксации σ стремится к σ_0.

С другой стороны, предположим существование сильного сужения (условие $|\mathscr{H}_0| \gg$ $\gg |E_1(t)|$ не является обязательным). Тогда $|\mathscr{H}_0|\tau_c \ll 1$ и, согласно (XII.14), имеем

$$\widetilde{E}(t-\tau, t) \approx \mathscr{H}_0 + E_1(t-\tau) = E(t-\tau).$$

Относительное изменение $|E(t-\tau)|$ в интервале $|\tau| \lesssim \tau_c$ равно

$$\sim \left|\frac{1}{E}\right|\left|\frac{dE}{dt}\right|\tau_c.$$

Если $E(t)$ — периодическая функция частоты ω, то $|1/E||dE/dt|\tau_c \sim \omega\tau_c$, и поскольку практически $\omega \sim \mathscr{H}_0$, величина $\omega\tau_c$ очень мала и $\widetilde{E}(t-\tau, t) \approx E(t-\tau)$ в (XII.13a) можно заменить на $E(t)$. Отсюда сразу следует, что при релаксации σ стремится к мгновенному значению больцмановской матрицы плотности $\sigma_0(t)$, определённой выражением (XII.11).

Рассмотрим в качестве примера движение спинов в постоянном поле $H_0 = |\omega_0/\gamma|$ и вращающемся поле $\mathbf{H}_1(t)$ частоты $\omega \approx \omega_0$ и амплитуды $H_1 = |\omega_1/\gamma|$. Предположению малой вязкости решётки соответствует неравенство $|\omega_1\tau_c| \ll 1$. Если релаксационный механизм таков, что уравнения Блоха справедливы для бесконечной температуры решётки, то для конечной температуры ядерная намагниченность $\mathbf{M}$ будет релаксировать следующим образом:

1. Если $H_0 \gg H_1$, намагниченность стремится к равновесной величине $\chi_0\mathbf{H}_0$ (которая мало отличается от величины $\chi_0[\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t)]$).

2. Если $|\omega\tau_c| \ll 1$ (сильное сужение), намагниченность стремится к величине $\chi_0[\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t)]$.

Такое видоизменение уравнений Блоха, существенное для слабых постоянных полей, уже было сделано без доказательства в гл. III. Зависимость релаксационных

членов от амплитуды радиочастотного поля также определяется величиной произведения $|E_1(t)|\tau_c$. Для невязких жидкостей это произведение очень мало. Поэтому для $|\tau| \lesssim \tau_c$

$$U(t-\tau,t) = e^{-i\mathscr{H}_0\tau} + O\Big(\big|E_1(t)\big|\tau_c\Big),$$

и поскольку подынтегральное выражение (XII.10), соответствующее $|\tau| \gg \tau_c$, очень мало, то, пренебрегая малой величиной $O(|E_1(t)|\tau_c)$, можно написать

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{\Big[\mathscr{H}_1(t), \big[U(t-\tau,t)\mathscr{H}_1(t-\tau)U^{-1}(t-\tau,t), \sigma\big]\Big]}\, d\tau \approx$$

$$\approx \int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{\Big[\mathscr{H}_1(t), \big[e^{-i\mathscr{H}_0\tau}\mathscr{H}_1(t-\tau)e^{i\mathscr{H}_0\tau}, \sigma\big]\Big]}\, d\tau,$$

где зависящая от времени часть гамильтониана $E_1(t)$ равна нулю.

Таким образом, присутствие зависящего от времени оператора $E_1(t)$ в основном уравнении не влияет на релаксационные члены. В частности, если физические условия таковы, что уравнения Блоха справедливы в отсутствие радиочастотного поля, то они будут также справедливыми с теми же временами релаксации при наличии поля амплитуды H_1 при условии $|\gamma H_1|\tau_c \ll 1$.

§ 2. ВЯЗКИЕ ЖИДКОСТИ

Если условие $|E_1(t)|\tau_c \ll 1$ не выполняется, то задача становится значительно более сложной [1]. В качестве примера подробно рассмотрим поведение системы ядерных спинов в постоянном магнитном поле $H_0 = -\omega_0/\gamma$ и во вращающемся поле частоты $\omega \approx \omega_0$ и амплитуды $H_1 = -\omega_1/\gamma$ при условии $|\omega_1| \ll \omega_0$. Предположим, что время корреляции τ_c решётки, с которой связаны спины, достаточно велико, так что $|\omega_1|\tau_c$ не мало (и, следовательно, $|\omega_0|\tau_c$ очень велико). В то же время, для того чтобы можно было рассматривать образец как «жидкость», необходимо предположить, что $\delta\omega\tau_c$ — малое число; здесь $\delta\omega$ — напряженность мгновенного локального поля в единицах частоты. Для выполнения двойного неравенства

$$\delta\omega\tau_c \ll 1 \lesssim \omega_1\tau_c \tag{XII.15}$$

радиочастотное поле должно быть по крайней мере на порядок больше локального поля.

Например, в металлическом натрии при 200° K, т. е. на 170° ниже точки плавления, линия ядерного резонанса имеет ширину ~0,25 *эрстед*, что составляет примерно десятую долю её величины (2,5 *эрстед*) при 77° K. В этом случае величина $\delta\omega\tau_c$, характеризующая сужение линии, обусловленное внутренним движением, равна 1/10, и, таким образом, вещество можно считать «жидким». Для выполнения условия $|\omega_1|\tau_c \sim 1$ потребовалось бы вращающееся радиочастотное поле с амплитудой 25 *эрстед*. В этом случае существуют значительные отклонения от простых результатов, полученных в § 1.

Спиновый гамильтониан для рассматриваемой задачи имеет вид

$$E(t) = \omega_0 I_z + \omega_1(I_x \cos\omega t + I_y \sin\omega t), \tag{XII.16}$$

и оператор U, определяемый уравнением (XII.8), можно записать в форме

$$U(t) = R(t)S(t), \tag{XII.17}$$

где

$$S(t) = e^{i\omega I_z t}, \qquad R(t) = \exp\Big\{i\big[(\omega_0 - \omega)I_z + \omega_1 I_x\big]t\Big\} = \exp\big\{ia(I_z\cos\theta + I_x\sin\theta)t\big\}$$

при

$$a = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}, \qquad \operatorname{tg}\theta = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega},$$

и $R(t)$ равно

$$R(t) = e^{i\theta I_y} e^{iaI_z t} e^{-i\theta I_y}. \tag{XII.18}$$

Здесь $S(t)$ — унитарный оператор перехода от лабораторной системы координат к вращающейся с частотой ω вокруг постоянного поля H_0; он уже использовался в гл. II (где обозначался через U). Оператор $R(t)$ отвечает переходу от вращающейся системы координат в новую систему, вращающуюся со скоростью a вокруг эффективного поля. Для краткости мы будем называть эти системы координат соответственно вращающейся и дважды вращающейся. Пусть $\mathscr{H}_1$ — гамильтониан взаимодействия системы спинов с решёткой. Предположим для простоты, что решётка находится при бесконечной температуре, и используем полуклассическое описание $\mathscr{H}_1$ через случайные функции, как показано в гл. VIII.

Кроме двух матриц плотности σ и σ^*, которые описывают движение спинов в лабораторной и дважды вращающейся системах координат, удобно ввести матрицу $\widetilde{\sigma}$, описывающую движение во вращающейся системе координат и связанную с σ и σ^* соотношением

$$\widetilde{\sigma} = S\sigma S^{-1} = R^{-1}\sigma^* R. \tag{XII.19}$$

Из (XII.17), (XII.19) и (XII.1) для σ^* легко получить следующее уравнение для $\widetilde{\sigma}$:

$$\begin{gathered}\frac{d\widetilde{\sigma}}{dt} = -i\big[(\omega_0 - \omega)I_z + \omega_1 I_x, \widetilde{\sigma}\big] - \\ - \int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{\Big[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \big[R^{-1}(\tau)\widetilde{\mathscr{H}_1}(t-\tau)R(\tau), \widetilde{\sigma}\big]\Big]}\, d\tau,\end{gathered} \tag{XII.20}$$

где

$$\widetilde{\mathscr{H}_1}(t) = S\mathscr{H}_1 S^{-1} = R^{-1}\mathscr{H}_1^* R. \tag{XII.21}$$

Движение макроскопической намагниченности $\gamma\hbar\langle\mathbf{I}\rangle = \gamma\hbar\operatorname{Sp}\{\widetilde{\sigma}\mathbf{I}\}$ относительно вращающейся системы определяется уравнением

$$\frac{d\langle\mathbf{I}\rangle}{dt} = \gamma\big[\langle\mathbf{I}\rangle \times \mathbf{H}_e\big] - \frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{\Big\langle\Big[R^{-1}(\tau)\widetilde{\mathscr{H}_1}(t-\tau)R(\tau), \big[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \mathbf{I}\big]\Big]\Big\rangle}\, d\tau, \tag{XII.22}$$

где $\mathbf{H}_e$ — эффективное поле во вращающейся системе, а символ $\langle Q\rangle$ означает $\operatorname{Sp}\{Q\widetilde{\sigma}\}$.

Для дальнейших вычислений необходимо сделать предположение о механизме релаксации, описываемой случайным гамильтонианом. С целью простоты проведём вычисления для точного резонанса ($\omega = \omega_0$), причём механизм релаксации будем описывать при помощи случайного локального магнитного поля. Гамильтониан, отвечающий релаксации, определяется выражением

$$\mathscr{H}_1(t) = -\gamma\big(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}(t)\big) = A_0 I_z + \frac{1}{2}A_+ I_- + \frac{1}{2}A_- I_+, \tag{XII.23}$$

где

$$A_0 = -\gamma H_z(t), \qquad A_\pm = -\gamma(H_x \pm iH_y),$$
$$\overline{|A_0|^2} = \frac{1}{2}\,\overline{|A_+|^2} = \frac{1}{2}\,\overline{|A_-|^2} = \frac{1}{3}\,\gamma^2\,\overline{|\mathbf{H}(t)|^2}.$$

Примем, как обычно, что единственными не равными нулю функциями корреляции случайных функций A являются следующие:

$$\begin{aligned}\overline{A_0(t)A_0(t-\tau)} &= \overline{|A_0|^2}\,e^{-\tau/\tau_c},\\ \overline{A_+(t)A_-(t-\tau)} &= \overline{|A_+|^2}\,e^{-\tau/\tau_c}.\end{aligned} \tag{XII.23a}$$

При резонансе $R(t) = e^{i\omega_1 I_x t}$ и, используя определения (XII.17), (XII.21) и (XII.23), легко найти

$$\begin{aligned}\mathscr{H}_1(t) &= A_0 I_z + \frac{1}{2}\,A_+ I_- e^{-i\omega t} + \frac{1}{2}\,A_- I_+ e^{i\omega t} = -\frac{i}{2}\,A_0(I'_+ - I'_-) +\\ &+\frac{1}{2}\,A_+\left[I_x - \frac{i}{2}(I'_+ + I'_-)\right]e^{-i\omega t} + \frac{1}{2}\,A_-\left[I_x + \frac{i}{2}(I'_+ + I'_-)\right]e^{i\omega t},\end{aligned} \tag{XII.24}$$

где

$$I'_\pm = I_y \pm iI_z.$$

Из (XII.24) получим

$$\begin{aligned}R^{-1}(\tau)\widetilde{\mathscr{H}_1}(t-\tau)R(\tau) &= e^{-i\omega_1 I_x\tau}\widetilde{\mathscr{H}_1}(t-\tau)e^{i\omega_1 I_x \tau} =\\ &= \frac{1}{2}\,I_x\big[A_+(t-\tau)e^{-i\omega(t-\tau)} + A_-(t-\tau)e^{i\omega(t-\tau)}\big] +\\ +\frac{i}{2}\,I'_+ e^{-i\omega_1\tau}&\left[-A_0(t-\tau) - \frac{A_+(t-\tau)}{2}\,e^{-i\omega(t-\tau)} + \frac{A_-(t-\tau)}{2}\,e^{i\omega(t-\tau)}\right] -\\ -\frac{i}{2}\,I'_- e^{i\omega_1\tau}&\left[-A_0(t-\tau) + \frac{A_+(t-\tau)}{2}\,e^{-i\omega(t-\tau)} - \frac{A_-(t-\tau)}{2}\,e^{i\omega(t-\tau)}\right].\end{aligned} \tag{XII.25}$$

Аналогично

$$\begin{aligned}\big[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), I_x\big] &= iA_0 I_y + I_z\left(-\frac{1}{2}\,A_+ e^{-i\omega t} + \frac{1}{2}\,A_- e^{i\omega t}\right),\\ \big[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), I_y\big] &= -iA_0 I_x + iI_z\left(\frac{1}{2}\,A_+ e^{-i\omega t} + \frac{1}{2}\,A_- e^{i\omega t}\right),\\ \big[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), I_z\big] &= \frac{1}{2}\,A_+ I_- e^{-i\omega t} - \frac{1}{2}\,A_- I_+ e^{i\omega t}.\end{aligned} \tag{XII.26}$$

Вычислим, согласно (XII.22), коммутаторы операторов, входящих в (XII.25), с тремя операторами (XII.26) и найдём среднее по ансамблю случайных функций A от полученных выражений, вводя функции корреляции, определяемые выражениями (XII.23a). Вычислив интеграл (XII.22), после небольших алгебраических преобразований получим следующее уравнение движения вектора намагниченности во вращающейся системе координат:

$$\frac{d\langle\mathbf{I}\rangle}{dt} = \gamma\big[\langle\mathbf{I}\rangle \times \mathbf{H}_e\big] - \frac{\mathbf{i}\langle I_x\rangle}{T_x} - \frac{\mathbf{j}\langle I_y\rangle}{T_y} - \frac{\mathbf{k}\langle I_z\rangle}{T_z}, \tag{XII.27}$$

где $\mathbf{k}$, $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ — единичные векторы во вращающейся системе координат вдоль $\mathbf{H}_0$, $\mathbf{H}_1$ и $[\mathbf{H}_0 \times \mathbf{H}_1]$ соответственно.

Для T_x, T_y и T_z находим следующие выражения:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T_x} &= \frac{\gamma^2\,\overline{|\mathbf{H}|^2}\,\tau_c}{6}\left(\frac{2}{1+\omega_1^2\tau_c^2}+\frac{1}{1+(\omega+\omega_1)^2\tau_c^2}+\frac{1}{1+(\omega-\omega_1)^2\tau_c^2}\right),\\
\frac{1}{T_y} &= \frac{\gamma^2\,\overline{|\mathbf{H}|^2}\,\tau_c}{6}\left(\frac{2}{1+\omega_1^2\tau_c^2}+\frac{2}{1+\omega^2\tau_c^2}\right),\\
\frac{1}{T_z} &= \frac{\gamma^2\,\overline{|\mathbf{H}|^2}\,\tau_c}{6}\left(\frac{2}{1+\omega^2\tau_c^2}+\frac{1}{1+(\omega+\omega_1)^2\tau_c^2}+\frac{1}{1+(\omega-\omega_1)^2\tau_c^2}\right).
\end{aligned} \tag{XII.28}$$

Поскольку предполагается, что $\omega_1/\omega < 1$, то, сохраняя в (XII.28) только члены низшего порядка по ω_1/ω, получим

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T_1} &= \frac{1}{T_z} = \frac{2\gamma^2\,\overline{|\mathbf{H}|^2}}{3}\,\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2},\\
\frac{1}{T_2} &= \frac{1}{T_x} = \frac{1}{T_y} = \frac{\gamma^2\,\overline{|\mathbf{H}|^2}}{3}\,\frac{\tau_c}{1+\omega_1^2\tau_c^2}.
\end{aligned} \tag{XII.29}$$

В гл. VIII уже отмечалось, что при $\omega\tau_c \gg 1$ имеем $T_1 \gg T_2$. С другой стороны, новая отличительная черта равенств (XII.29) состоит в том, что время поперечной релаксации T_2 зависит от амплитуды радиочастотного поля. Поэтому поведение намагниченности как в установившемся, так и переходном режимах должно очень сильно отличаться от предсказанного уравнениями Блоха в гл. III. При использовавшемся предположении о бесконечной температуре решётки нельзя вычислить установившуюся намагниченность (такое вычисление можно найти, например, в работе [1]). Однако отметим, что если по условиям эксперимента $\omega_1\tau_c$ не мало, то $\omega\tau_c$ и, следовательно, $T_z = T_1$ очень велики и связь с решёткой очень слабая. По-видимому, в действительности существует другой механизм релаксации с более короткими временами корреляции, который уменьшает $1/T_1$ (но не $1/T_2$) по сравнению с значением, вытекающим из формулы (XII.29).

Исходя из уравнения (XII.22), легко можно получить феноменологическое уравнение для $\langle\mathbf{I}\rangle = \mathrm{Sp}\{\mathbf{I}\sigma\}$ при $\omega \neq \omega_0$. Вместо $R(t) = e^{-i\omega_1 I_x t}$ следует воспользоваться более общей формулой (XII.18). Соответствующие вычисления, хотя и не сложны, но довольно утомительны и поэтому здесь не приводятся. Дальнейшее обобщение состояло бы в замене описания механизма релаксации при помощи локальных полей, определяемых случайным гамильтонианом (XII.23), описанием с помощью гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия, определённого формулами (VIII.67)–(VIII.69). Результаты,полученные таким образом,качественно мало отличаются от приведённых выше. Их основная черта по-прежнему состоит в зависимости времени поперечной релаксации от амплитуды радиочастотного поля. Соответствующие вычисления можно найти в работе [2]. Вследствие недостатка экспериментальных данных, подтверждающих существование таких условий, при которых основные предположения (XII.15) действительно выполняются, обсудим следующие результаты, полученные в работе [2].

1) При резонансе T_x и T_y несколько по-разному зависят от ω_1, а именно

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T_x} &\sim \frac{2}{1+(2\omega_1\tau_c)^2},\\
\frac{1}{T_y} &\sim 1+\frac{1}{1+(2\omega_1\tau_c)^2}.
\end{aligned} \tag{XII.30}$$

2) Вдали от резонанса, когда $\omega_1\tau_c$ очень велико, T_x и T_y имеют резко выраженные максимумы при $3\cos^2\theta - 1 = 0$, где

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}.$$

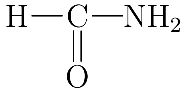
Чтобы закончить теоретическое обсуждение явлений в сильных радиочастотных полях в «вязких жидкостях» ($\omega_1\tau_c \gtrsim 1$), следует сделать следующие замечания. Оказалось [3], что в некоторых случаях поведение сигнала дисперсии при насыщении в твёрдых телах сильно отличается от предсказанного на основании уравнений Блоха, и это отклонение формально можно объяснить зависимостью T_2 от ω_1, которая следует из равенств (XII.29) или (XII.30). Однако необходимо отметить, что в реальных твёрдых телах, для которых сужение благодаря движению пренебрежимо мало, основное уравнение для матрицы плотности написать нельзя, а свободное затухание поперечной намагниченности не будет экспоненциальным. Формализм, рассмотренный здесь, неприменим к реальным твёрдым телам, и необходимо искать другое описание их поведения.

Наконец, следует подчеркнуть, что метод непрерывного воздействия вряд ли применим в случаях, когда выполняется неравенство (XII.15). Зависимость наблюдаемого дисперсионного сигнала от времени (или времён) поперечной релаксации далеко не простая, и интерпретация результатов затруднена. В частности, величина установившегося сигнала критически зависит от величины T_1, которая может определяться такими причинами, как, например, парамагнитными примесями, для которых исследуемый механизм релаксации не может иметь места. В этом случае предпочтительнее использовать метод форсированной переходной прецессии [4], когда наблюдается временна́я зависимость намагниченности в присутствии внезапно приложенного сильного радиочастотного поля и времена поперечной релаксации можно найти более прямым путём.

Интересные примеры систем, для которых слабые локальные поля и большие времена корреляции делают справедливым неравенство (XII.15) и T_2 зависит от ω_1, соответствуют наличию химических сдвигов δ, при модуляции спин-спиновых взаимодействий $\hbar A(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$ химическим обменом и быстрой релаксации спина S (см. гл. VIII, раздел Б, § 8, а также гл. XI, где этот вопрос затронут в связи с исчезновением тонкой структуры). Спин $\mathbf{I}$ находится во флуктуирующем локальном поле, созданном спином $\mathbf{S}$. Вклад этого поля в скорость поперечной релаксации спина $\mathbf{I}$, находящегося под действием радиочастотного поля (амплитуда $H_1 = |\omega_1/\gamma_I|$, а частота равна ларморовской частоте $\omega = -\gamma_I H_0$), определяется выражением

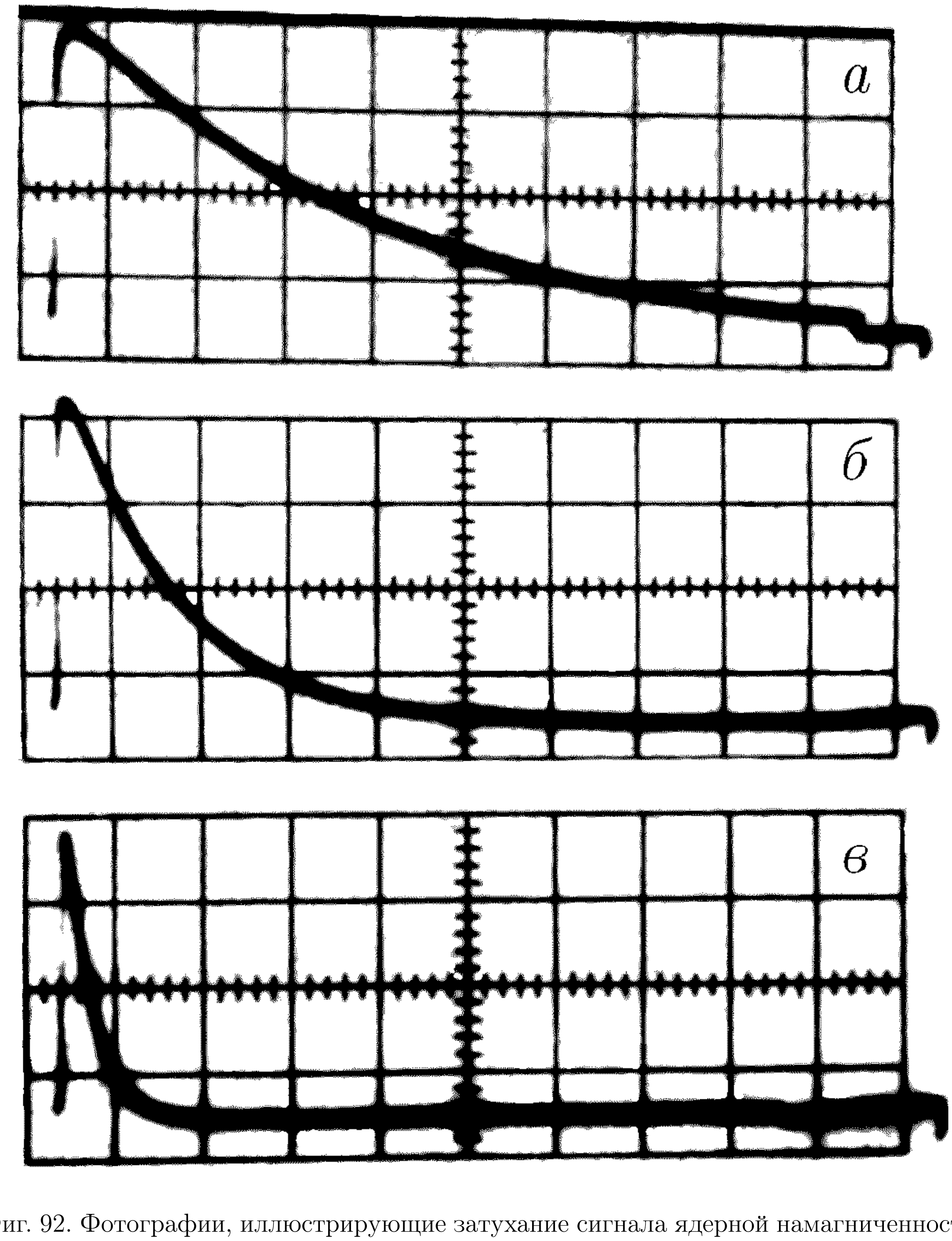
$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{3} A^2 S(S+1) \frac{\tau}{1+\omega_1^2\tau^2}, \tag{XII.30a}$$

где τ — время релаксации спина S. При уменьшении напряжённости радиочастотного поля T_2 становится больше, и затухание поперечной намагниченности, связанной со спинами I,— более медленным. Упомянутый эффект был обнаружен в формамиде


,

в котором на протоны действует флуктуирующее поле азота N^{14} [5]. Время релаксации для N^{14}, найденное из ширины линии, равно $\tau \approx 0{,}9$ *мсек.*

Если не учитывать, что различные протоны в молекуле характеризуются фактически разными химическими сдвигами и по-разному взаимодействуют со спином азота,



Фиг. 92. Фотографии, иллюстрирующие затухание сигнала ядерной намагниченности протонов в формамиде, вдоль вращающегося радиочастотного поля H_1 при точном резонансе. *а* — $H_1 = 0{,}05$ *эрстед*; *б* — $H_1 = 0{,}2$ *эрстед*; *в* — $H_1 = 0{,}6$ *эрстед*.

то среднее время поперечной релаксации T_2, измеренное обычным методом спинового эха, оказывается равным 35 *мсек*. Это время становится равным 80 *мсек* при $H_1 = 0{,}05$ *эрстед*, 0,5 *сек* при $H_1 = 0{,}2$ *эрстед* и 3 *сек* при $H_1 = 0{,}6$ *эрстед* (фиг. 92). Таким образом, обнаруженная зависимость T_2 от H_1 хорошо согласуется с выражением (XII.30a).

§ 3. УРАВНЕНИЯ БЛОХА ДЛЯ «ПРОСТОЙ» ЛИНИИ

Рассмотрим систему спинов с гамильтонианом $\hbar\mathscr{H}_0$, энергетическими уровнями $\hbar\alpha$, $\hbar\beta$, ... и энергетическими состояниями $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$, ... и предположим, что среди последних существует два состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ с разностью энергий

$$\hbar\omega_{ab} = \hbar(a-b) = \hbar\omega_0,$$

отличной от любой другой разности энергий $\hbar(\alpha-\beta)$. Такую пару состояний будем кратко называть «простой» линией. Задачи, связанные с простыми линиями, уже рассматривались в настоящей книге. Так, в гл. II была рассмотрена система спинов, характеризующаяся простой линией, которая не взаимодействует с другими спиновыми системами или решёткой и подвержена синусоидальному возмущению $\hbar E_1(t)$ частоты ω, лежащей в окрестности ω_0. Такая система описывалась с помощью двухрядной матрицы плотности $\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{aa} & \sigma_{ab} \\ \sigma_{ba} & \sigma_{bb} \end{pmatrix}$, не учитывающей других энергетических уровней системы.

Записывая σ как $1/2 + (\mathbf{m}\cdot\mathbf{s})$, где $\mathbf{s}$ — фиктивный спин $1/2$, а $\mathbf{m}$ — c-вектор, мы нашли уравнение

$$\frac{\mathbf{m}}{dt} = \left[\mathbf{m}\times\gamma\mathbf{H}\right], \tag{XII.31}$$

где составляющие c-вектора $\gamma\mathbf{H}$ могли быть вычислены из матричных элементов гамильтониана $\mathscr{H}_0 + E_1(t)$ системы спинов. Было рассмотрено несколько примеров, свидетельствовавших о полезности такого формализма.

Для спиновых систем, которые характеризуются простой линией и связаны с «жидкостью» и для которых было установлено основное уравнение с релаксационными членами, в общем случае приведённые простые выводы несправедливы. Задача свободного движения и свободного затухания для таких систем была рассмотрена в гл. VIII и IX. Если система выводилась из теплового равновесия (например, радиочастотным импульсом), её возвращение к равновесию описывалось с помощью зависящих от времени составляющих $\sigma_{\alpha\beta}$ матрицы плотности (или $\sigma^*_{\alpha\beta}$ в представлении взаимодействия). Показано, что изменение недиагональных матричных элементов $\sigma^*_{ab}(t)$ для одной линии определяется одной затухающей экспонентой

$$\sigma^*_{ab}(t) = \sigma^*_{ab}(0)e^{-t/T_2}, \tag{XII.32}$$

где постоянная T_2, определяемая формулой (X.45), является обратной величиной ширины $\delta\omega$ простой линии в очень слабом радиочастотном поле.

С другой стороны, временна́я зависимость диагональных матричных элементов σ_{aa} и σ_{bb} более сложная, поскольку, как показано в гл. VIII, их изменение связано с изменением всех других диагональных матричных элементов $\sigma_{\alpha\alpha}$. Для этих элементов нельзя определить одну постоянную затухания T_1, аналогичную T_2; затухание описывается суммой нескольких экспонент. Рассмотрим теперь движение системы спинов с простой линией в присутствии радиочастотного возмущения $\hbar E_1(t)$ с частотой ω в

окрестности $\omega_{ab} = \omega_0$ [6]. Будем предполагать, что как $\omega - \omega_0$, так и величина возмущения (измеренная в единицах частоты) малы по сравнению со всеми разностями $\omega_0 - \omega_{\alpha\beta}$. Предположим, что время корреляции τ_c достаточно мало ($E_1(t)\tau_c \ll 1$) и что основное уравнение для матрицы плотности системы спинов можно записать в виде

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i\big[\mathscr{H}_0 + E_1(t), \sigma\big] - \boldsymbol{\Gamma}(\sigma - \sigma_0), \tag{XII.33}$$

где

$$\sigma_0 = \frac{\exp\left(-\dfrac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}\right)}{\mathrm{Sp}\left\{\exp\left(-\dfrac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}\right)\right\}} \approx \frac{1}{A}\left(1 - \frac{\hbar\mathscr{H}_0}{kT}\right) = \frac{1}{A} - q\mathscr{H}_0, \tag{XII.33а}$$

A — число степеней свободы системы спинов, а $q = \hbar/kTA$. Релаксационный член $-\boldsymbol{\Gamma}(\sigma - \sigma_0)$ в правой части уравнения (XII.33) определяется формулой (VIII.35)

$$\big[-\boldsymbol{\Gamma}(\sigma - \sigma_0)\big]_{\alpha\alpha'} = \sum_{\beta,\,\beta'} R_{\alpha\alpha',\,\beta\beta'}(\sigma_{\beta\beta'} - \sigma_{0,\,\beta\beta'}). \tag{XII.33б}$$

В частности, для простой линии $|a\rangle \to |b\rangle$ имеем

$$\big[-\boldsymbol{\Gamma}(\sigma - \sigma_0)\big]_{ab} = -\frac{1}{(T_2)_{ab}}\,\sigma_{ab}. \tag{XII.34}$$

Для диагональных элементов $\sigma_{\alpha\alpha}$ получаем равенство

$$\big[-\boldsymbol{\Gamma}(\sigma - \sigma_0)\big]_{\alpha\alpha} = \sum_{\beta} W_{\alpha\beta}\big[(\sigma_{\alpha\alpha} - \sigma_{0,\,\alpha\alpha}) - (\sigma_{\beta\beta} - \sigma_{0,\,\beta\beta})\big], \tag{XII.34а}$$

где $W_{\alpha\beta}$ — вероятности перехода в единицу времени. В приближении высоких температур $W_{\alpha\beta} = W_{\beta\alpha}$ и уравнение (XII.34а) является другой формой записи уравнения (VIII.26б).

Оператор зависящего от времени возмущения $E_1(t)$ частоты ω, будучи эрмитовым, может быть записан в виде

$$E_1(t) = De^{i\omega t} + D^{+}e^{-i\omega t}. \tag{XII.35}$$

Введём

$$\langle b|D|a\rangle = \big\langle a\big|D^{+}\big|b^{*}\big\rangle = d, \tag{XII.35а}$$

а также приведённую матрицу плотности $\chi = \sigma - \sigma_0$, удовлетворяющую уравнению

$$\begin{aligned} \frac{d\chi}{dt} + i\big[\mathscr{H}_0, \chi\big] + i\big[D, \chi\big]e^{i\omega t} + i\big[D^{+}, \chi\big]e^{-i\omega t} + \boldsymbol{\Gamma}(\chi) = \\ = iq\big[D, \mathscr{H}_0\big]e^{i\omega t} + iq\big[D^{+}, \mathscr{H}_0\big]e^{-i\omega t}. \end{aligned} \tag{XII.36}$$

Будем искать стационарное решение уравнения (XII.36) с постоянными диагональными элементами $\langle\alpha|\chi|\alpha\rangle = \chi_\alpha$ и недиагональными матричными элементами $\langle\alpha|\chi|\beta\rangle$, изменяющимися со временем, как $e^{\pm i\omega t}$. Исследование этого уравнения показывает, что если ω близка к $\omega_0 = a - b$, то единственными недиагональными матричными элементами, которые не очень малы, будут следующие:

$$\langle b|\chi|a\rangle = ze^{i\omega t} \quad \text{и} \quad \langle a|\chi|b\rangle = z^{*}e^{-i\omega t}.$$

Беря матричные элементы $\langle b|\ |a\rangle$ от обеих сторон операторного уравнения (XII.36), получим, используя (XII.34) и (XII.35а), следующие уравнения для z:

$$\left(\omega-\omega_0-\frac{i}{T_2}\right)z+d(\chi_a-\chi_b)=q\omega_0 d. \qquad \text{(XII.37)}$$

Здесь для удобства при $(T_2)_{ab}$ опущены индексы ab.

Сначала предположим, что гамильтониан возмущения $\hbar E_1(t)$, а следовательно, и величина d весьма малы. В этом случае можно считать, что населённости $\langle a|\sigma|a\rangle$ и $\langle b|\sigma|b\rangle$ имеют значения, соответствующие тепловому равновесию, а χ_a и χ_b (отклонения от этих величин) равны нулю. Из (XII.37) получим

$$z=\frac{q\omega_0 d}{\omega-\omega_0-i/T_2}=\frac{qd\omega_0T_2\big[(\omega-\omega_0)T_2+i\big]}{1+(\omega-\omega_0)^2T_2^2}. \qquad \text{(XII.37а)}$$

Если d не очень мало, то для определения z нужно вычислить другие матричные элементы σ. Рассматривая матричные элементы $\langle a|\ |a\rangle$ и $\langle b|\ |b\rangle$ в (XII.36) и используя (XII.34а), найдём

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha\neq a}W_{a\alpha}(\chi_a-\chi_\alpha)&=-i(zd^*-z^*d)=2\,\mathrm{Im}\{zd^*\},\\ \sum_{\alpha\neq b}W_{b\alpha}(\chi_b-\chi_\alpha)&=i(zd^*-z^*d)=-2\,\mathrm{Im}\{zd^*\}.\end{aligned} \qquad \text{(XII.38)}$$

Наконец, беря матричные элементы $\langle\alpha|\ |\alpha\rangle$ в (XII.36) при $\alpha\neq a,\ b$, получаем систему $(A-2)$ уравнений

$$\sum_\beta{}' W_{\alpha\beta}(\chi_\alpha-\chi_\beta)=0, \qquad \text{(XII.39)}$$

где $\beta\neq\alpha$, $\alpha\neq a$, b, и уравнение

$$\sum_\alpha \chi_\alpha=0,$$

которое означает, что

$$\mathrm{Sp}\,\chi=\mathrm{Sp}\{\sigma-\sigma_0\}=0. \qquad \text{(XII.40)}$$

Из системы (XII.37) – (XII.40) можно найти различные матричные элементы χ. Один из способов их получения состоит в нахождении z из (XII.37) и подстановке его в (XII.38), которое тогда принимает вид

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha\neq a}W_{a\alpha}(\chi_a-\chi_\alpha)+V\Big\{\big[\chi_a+(p_a)_0\big]-\big[\chi_b+(p_b)_0\big]\Big\}&=0,\\ \sum_{\alpha\neq b}W_{b\alpha}(\chi_b-\chi_\alpha)+V\Big\{\big[\chi_b+(p_b)_0\big]-\big[\chi_a+(p_a)_0\big]\Big\}&=0,\end{aligned} \qquad \text{(XII.40а)}$$

где

$$V=\frac{2|d|^2T_2}{1+T_2^2(\omega-\omega_0)^2}=\frac{2\big|\langle b|D|a\rangle\big|^2T_2}{1+T_2^2(\omega-\omega_0)^2} \qquad \text{(XII.41)}$$

— знакомая вероятность перехода в единицу времени, индуцированного радиочастотным возмущением (XII.35) частоты ω, причём частота перехода равна ω_0, а форма линии является лоренцевой с шириной $\delta\omega=1/T_2$. Выражение

$$(p_a)_0-(p_b)_0=-q\omega_0=-\frac{\hbar(a-b)}{kTA}\approx\frac{\exp\left(-\dfrac{\hbar a}{kT}\right)-\exp\left(-\dfrac{\hbar b}{kT}\right)}{\sum\limits_\alpha\exp\left(-\dfrac{\hbar\alpha}{kT}\right)}$$

определяет разность населённостей уровней $|a\rangle$ и $|b\rangle$, соответствующих тепловому равновесию. Уравнения (XII.38) – (XII.40) совпадают с теми, которые обычно применяются для вычисления равновесных населённостей системы спинов, находящейся под действием радиочастотного возмущения.

Приведённое вычисление показывает, что обычное рассмотрение, при котором не учитывается когерентность радиочастотного поля, поскольку это поле проявляется только через вероятности переходов, действительно правильное. Такой вывод уже был сделан в гл. II для частного случая релаксации, обусловленной сильными столкновениями.

Когерентность радиочастотного возмущения проявляется благодаря присутствию отличных от нуля недиагональных элементов $\langle b|\chi|a\rangle = ze^{i\omega t}$. Для их вычисления перепишем систему (XII.38) – (XII.40) в виде

$$\begin{aligned} &\sum_{\alpha\neq a} W_{a\alpha}(\chi_a - \chi_\alpha) = 2I, \\ &\sum_{\alpha\neq b} W_{b\alpha}(\chi_b - \chi_\alpha) = -2I, \\ &\sum_{\alpha\neq\beta}{}' W_{\alpha\beta}(\chi_\alpha - \chi_\beta) = 0 \qquad (\beta\neq\alpha,\ \alpha\neq a,\, b), \\ &\qquad\qquad \sum_\alpha \chi_\alpha = 0, \end{aligned} \tag{XII.42}$$

где $I = \mathrm{Im}\{zd^*\}$. Эта неоднородная система $A+1$ линейных уравнений с A неизвестными величинами χ_α имеет единственное решение, которое может быть записано в виде $\chi_\alpha = T_\alpha I$, где постоянные T_α и функции $W_{\alpha\beta}$ не зависят от радиочастотного поля. Подставляя $\chi_a = T_a I$, $\chi_b = T_b I$ в (XII.37) (и им комплексно-сопряжённые), получаем два линейных уравнения для z и z^*, из которых найдём

$$z = qd\omega_0 T_2 \frac{(\omega-\omega_0)T_2 + i}{1 + \left[(\omega-\omega_0)T_2\right]^2 + |d|^2 T_2 T_{ab}}, \tag{XII.43}$$

где $T_{ab} = T_a - T_b$. При $d \to 0$ выражение (XII.43) переходит в (XII.37а), как и должно быть.

Исследование системы (XII.42) показывает, что величина T_{ab} положительная. Действительно, из третьего уравнения (XII.42) следует, что как наибольшее, так и наименьшее значения χ_α не могут отличаться от χ_a или χ_b. Предположим для определённости, что $I > 0$. Из первого уравнения (XII.42) видно, что χ_a — наибольшая величина из χ_α и $T_a > T_b$. Тот же результат получим, если примем $I < 0$, тем самым мы подтвердили сказанное выше. Для разности $\chi_a - \chi_b$ получим

$$\begin{aligned} \chi_a - \chi_b &= q|d|^2 \frac{\omega_0 T_2 T_{ab}}{1 + \left[(\omega-\omega_0)T_2\right]^2 + |d|^2 T_2 T_{ab}} = \\ &= \left[(p_b)_0 - (p_a)_0\right] \frac{|d|^2 T_2 T_{ab}}{1 + \left[(\omega-\omega_0)T_2\right]^2 + |d|^2 T_2 T_{ab}}. \end{aligned} \tag{XII.44}$$

Выражения (XII.43) и (XII.44) очень похожи на стационарное решение уравнений Блоха, определяемое формулами (III.15). Рассмотрим систему уравнений Блоха

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left[\mathbf{M}\times\gamma\mathbf{H}\right] - \frac{M_x}{T_2}\,\mathbf{i} - \frac{M_y}{T_2}\,\mathbf{j} - \frac{M_z - M_0}{T_1}\,\mathbf{k}. \tag{XII.45}$$

Можно показать, что между их стационарными решениями, определяемыми выражениями (III.15) и формулами (XII.43), (XII.44), существуют следующие соотношения:

$$\begin{gathered}2M_0 = q\omega_0 = \frac{\hbar\omega_0}{AkT} = (p_b)_0 - (p_a)_0,\\ T_2 = (T_2)_{ab}, \qquad T_1 = \frac{1}{4}T_{ab} = \frac{1}{4}(T_a - T_b),\\ \gamma\mathbf{H} = -\omega_0\mathbf{k} + 2|d|(\mathbf{j}\sin\omega t + \mathbf{i}\cos\omega t),\\ z = \widetilde{M}_x + i\widetilde{M}_y, \qquad \chi_a - \chi_b = 2(M_0 - M_z).\end{gathered} \tag{XII.46}$$

Эти соотношения становятся тривиальными, если два уровня $|a\rangle$ и $|b\rangle$ принадлежат одиночному спину $1/2$, находящемуся во вращающемся поле.

Таким образом, установившееся поведение простой линии (но не в переходном процессе) может быть описано системой уравнений типа Блоха, где T_2 характеризует ширину простой линии, а роль времени продольной релаксации T_1 играет величина $T_{ab}/4$. Этот метод может быть применён, например, для исследования свойств, описываемых обобщёнными временами продольной релаксации различных компонент мультиплета при насыщении. Вычисление времён поперечной релаксации для мультиплетов описано в гл. XI, § 9.

§ 4. НАРУШЕНИЕ СПИНОВЫХ СВЯЗЕЙ РАДИОЧАСТОТНЫМ «ВЗБАЛТЫВАНИЕМ»

а. Введение

В гл. XI было показано, что резонансный спектр спина **I**, связанного со спином **S** скалярной связью $\hbar J(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$, не является мультиплетом, а состоит из одиночной линии, если благодаря малому времени релаксации (или химическому обмену) ориентация спина S быстро изменяется со скоростью, которая заметно больше J. Естественно ожидать существования аналогичного явления при резонансе спинов I в слабом радиочастотном поле с ларморовской частотой ω_I, когда быстрые переходы спина S индуцируются сильным радиочастотным полем частоты ω_S. В дальнейшем более сильное радиочастотное поле будем называть «взбалтывающим» полем. Действительно, если «взбалтывающее» поле частоты ω_S достаточно сильное, то мультиплетная структура спектра исчезает и спектр сливается в одну линию.

Несмотря на некоторую аналогию, описанное явление сильно отличается от слияния мультиплетов, вызванного релаксацией или химическим обменом, ибо когерентное движение спина S, вызванное «взбалтывающим» радиочастотным полем, сильно отличается от хаотического движения, вызванного релаксацией. Если «взбалтывающее» поле монотонно увеличивается от очень малой величины, при которой оно не влияет на мультиплет спина I, до большой величины, при которой мультиплет полностью сливается, промежуточная картина спектра существенно отличается от наблюдаемой, например в случае, когда скорость химического обмена монотонно увеличивается с помощью катализатора.

Прежде чем излагать теорию радиочастотного «взбалтывания» в жидкостях, сделаем несколько замечаний.

1. В системе координат, вращающейся с частотой $\omega = \omega_S$ «взбалтывающего» поля, гамильтониан $\hbar\mathscr{H}$ может быть записан приближённо без учёта прямого взаимодействия «взбалтывающего» поля со спинами I в виде

$$\mathscr{H} = (\omega_I - \omega_S)I_z + \omega_1 S_x + J(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}). \tag{XII.47}$$

Если как $|\omega_I - \omega_S|$, так и $|\omega_1|$ много больше J, то последний член в (XII.47) можно рассматривать как малое возмущение. В первых двух членах $I_z = m$ и $S_x = m'$ — хорошие квантовые числа, и, следовательно, гамильтониан взаимодействия $J(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$ в (m, m')-представлении не имеет диагональных матричных элементов. Поэтому его вклад в первом приближении равен нулю и мультиплет сливается в одну линию.

2. Радиочастотное «взбалтывание» в жидкостях представляет наибольший интерес как средство облегчения анализа сложного спектра путём разрыва связи «взбалтываемых» спинов S со спинами I, на которых наблюдается резонанс. На фиг. 93 [7] показаны изменения дублетного спектра одного из протонов молекулы дихлорацетальдегида на ларморовской частоте ω_I, когда другой протон с ларморовской частотой $\omega_S = \omega_I + 100$ *Гц*, ответственный за появление этого дублета (см. фиг. 82), «взболтан» радиочастотным полем частоты ω вблизи $\omega_S = \omega_I + 100$ *Гц*. На фотографии видно, что при $\omega = \omega_I + 100$ *Гц* $= \omega_S$ обе компоненты дублета ω_I сливаются в одиночную линию.

3. При использовании двухчастотного метода можно измерять ларморовскую частоту ядер, не имея детектирующей аппаратуры для такой частоты. Таким способом была определена ларморовская частота ядер C^{13} в CH_3J (обогащённом C^{13}) из измерений частоты возбуждения $\omega(C^{13})$, при которой протонный спектр превращался из дублета в одиночную линию [8]. В частности, этот метод удобен для детектирования резонанса на ядрах с малым гиромагнитным отношением и при плохом отношении сигнал – шум. Интересно отметить, что в двухчастотном методе в отличие от обычного резонансного метода существование разности населённостей уровней, между которыми происходят «взбалтывающие» переходы, не является необходимым.

4. Наконец, подчеркнём, что встречающееся иногда объяснение подобных двухчастотных экспериментов насыщением спинов S неправильно. Условие разрыва связи с помощью «взбалтывания» имеет вид $|\gamma_S H_1| \gg J$, тогда как значительно менее жёсткое условие для насыщения определяется неравенством

$$\gamma_S^2 H_1^2 (T_2)_S (T_1)_S \gg 1.$$

б. Промежуточный случай (элементарная теория)

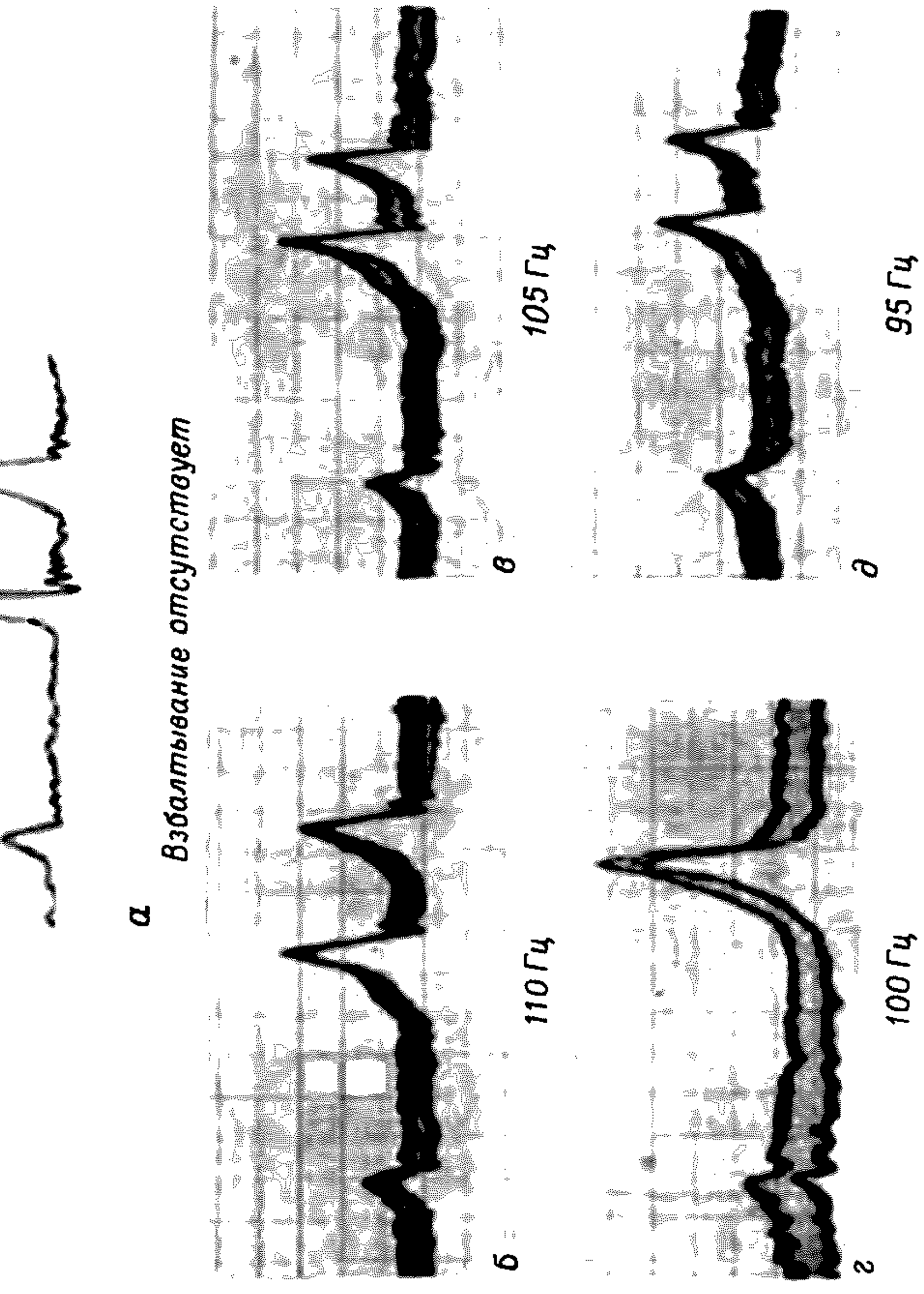
Рассмотрим два спина I и S (для простоты примем их равными $1/2$) с ларморовскими частотами ω_I и ω_S во внешнем постоянном поле, связанные скалярным взаимодействием $\hbar J(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$. Будем предполагать, что $|J| \ll |\omega_I - \omega_S|$. В этом случае можно заменить $J(\mathbf{I}\cdot\mathbf{S})$ его частью JI_zS_z, которая коммутирует с зеемановским гамильтонианом. Пусть вся система находится во вращающемся «взбалтывающем» радиочастотном поле амплитуды $H_1 = -\omega_1/\gamma_S$ и частоты $\omega = \omega_S - \Delta$, близкой к ω_S. Если пренебречь на время релаксацией, то спиновый гамильтониан $\hbar E(t)$ можно записать в виде

$$\begin{gathered} E(t) = \omega_I I_z + \omega_S S_z + JI_zS_z + \\ +\omega_1 \left[\left(S_x + \frac{\gamma_I}{\gamma_S} I_x \right) \cos\omega t + \left(S_y + \frac{\gamma_I}{\gamma_S} I_y \right) \sin\omega t \right]. \end{gathered} \tag{XII.48}$$

После перехода во вращающуюся систему координат с помощью унитарного преобразования $R = \exp(i\omega_S S_z t)$ преобразованный гамильтониан $\widetilde{\mathscr{H}} = RE(t)R^{-1}$ принимает вид

$$\widetilde{\mathscr{H}} = \omega_I I_z + \Delta S_z + JI_zS_z + \omega_1 S_x + \omega_1 \frac{\gamma_I}{\gamma_S} (I_x \cos\omega t + I_y \sin\omega t). \tag{XII.48a}$$

Последний член (XII.48a) изменяется с частотой ω, сильно отличающейся от ω_I, поэтому он приводит к несущественным эффектам и его можно смело опустить. Тогда



Фиг. 93. Фотографии, иллюстрирующие сливание в одну линию дублета, обусловленного связью спина I (один из двух протонов в дихлорацетальдегиде) со спином S (второй протон), при радиочастотном «взбалтывании» спинов S на частотте $\nu = \nu_S$. Разности $\nu - \nu_I$ приведены для каждой фотографии. При $\nu - \nu_I = \nu_S - \nu_I = 100$ *Гц* дублет сливается. Слабый сигнал слева от дублета обусловлен примесями.

$\widetilde{\mathscr{H}}$ принимает вид

$$\widetilde{\mathscr{H}} = \Delta S_z + JI_zS_z + \omega_1 S_x + \omega_I I_z. \tag{XII.49}$$

Теперь легко найти четыре собственных состояния и собственных значения $\widetilde{\mathscr{H}}$, поскольку $I_z = m_I$ — хорошее квантовое число. Для $I_z = 1/2$ получаем

$$\widetilde{\mathscr{H}} = S_z\left(\frac{1}{2}\,J + \Delta\right) + \omega_1 S_x + \frac{1}{2}\,\omega_I.$$

Спин S квантуется вдоль направления вектора с составляющими $Z = J/2 + \Delta$, $X = \omega_1$; для $I_z = -1/2$ спин S аналогично квантуется вдоль вектора с составляющими $Z = -J/2 + \Delta$, $X = \omega_1$. Четыре собственных состояния $|\alpha\rangle$ и собственных значения α гамильтониана $\widetilde{\mathscr{H}}$ определяются выражениями

$$\begin{gathered}
|\xi_\pm\rangle = \cos\left(\frac{1}{2}\,\theta_\pm\right)|\pm,+\rangle + \sin\left(\frac{1}{2}\,\theta_\pm\right)|\pm,-\rangle,\\
\xi_\pm = \pm a_\pm \pm \frac{1}{2}\,\omega_I,\\
|\eta_\pm\rangle = -\sin\left(\frac{1}{2}\,\theta_\pm\right)|\pm,+\rangle + \cos\left(\frac{1}{2}\,\theta_\pm\right)|\pm,-\rangle,\\
\eta_\pm = \mp a_\pm \pm \frac{1}{2}\,\omega_I.
\end{gathered} \tag{XII.49а}$$

В формулах (XII.49а) символ, например $|+,-\rangle$, обозначает состояние, в котором $I_z = 1/2$, $S_z = -1/2$. Угол $\theta_\pm$ определяется равенством $\operatorname{tg}\theta_\pm = \omega_1/(\Delta \pm J/2)$, а частоты $a_\pm$ — соотношением

$$a_\pm = \frac{1}{2}\sqrt{\left(\Delta \pm \frac{1}{2}\,J\right)^2 + \omega_1^2}. \tag{XII.49б}$$

Легко убедиться, что для $\omega_1 = \Delta = 0$ имеем $\theta_\pm = 0$, $a_+ = a_- = J/4$, и формулы (XII.49а) сводятся к обычным выражениям

$$\begin{aligned}
|\xi_\pm\rangle &= |\pm,+\rangle, \qquad & \xi_\pm &= \pm\left(\frac{1}{4}\,J + \frac{1}{2}\,\omega_I\right),\\
|\eta_\pm\rangle &= |\pm,-\rangle, \qquad & \eta_\pm &= \pm\left(\frac{1}{2}\,\omega_I - \frac{1}{4}\,J\right).
\end{aligned} \tag{XII.50}$$

Если наблюдается резонанс спина I, переходящего из состояния $I_z = 1/2$ в состояние с $I_z = -1/2$, то возможны четыре перехода

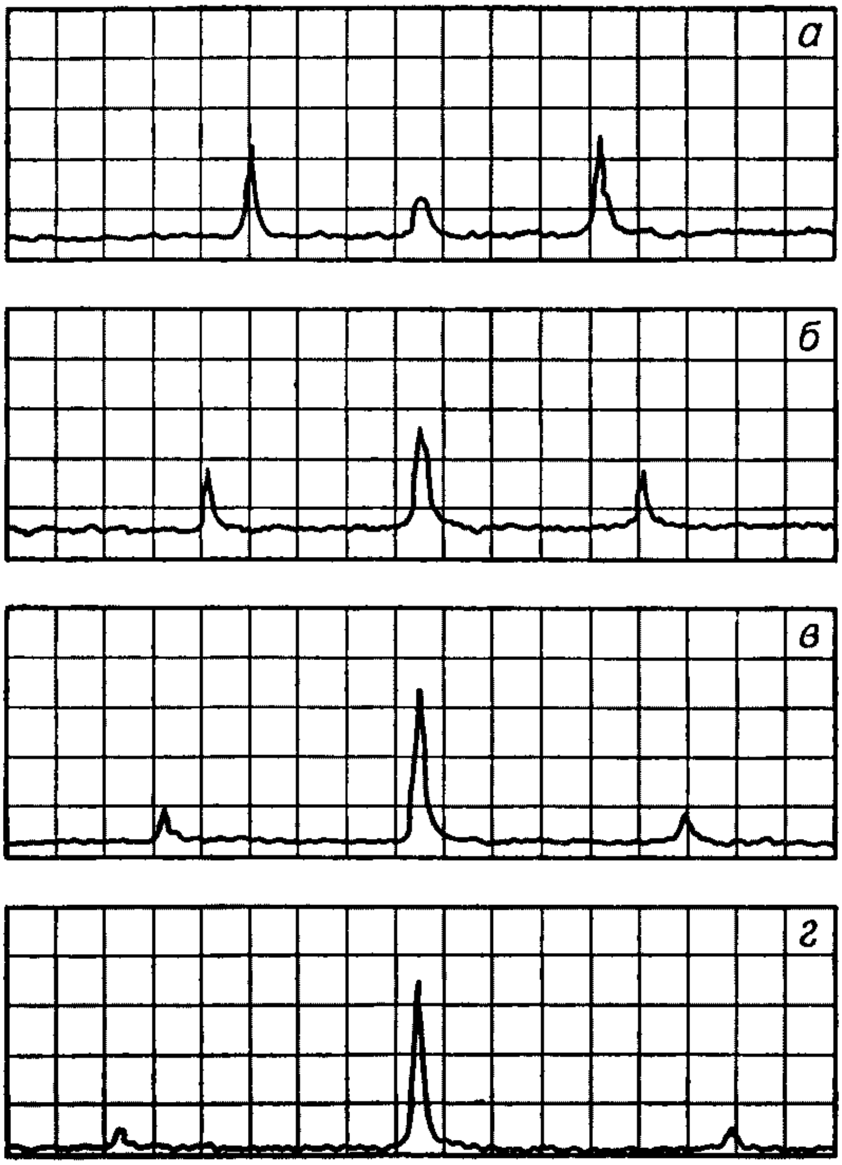
$$|\xi_+\rangle \to |\xi_-\rangle, \qquad |\xi_+\rangle \to |\eta_-\rangle, \qquad |\eta_+\rangle \to |\xi_-\rangle, \qquad |\eta_+\rangle \to |\eta_-\rangle$$

с частотами (отсчитываемыми от ω_I)

$$a_+ + a_-, \qquad a_+ - a_-, \qquad a_- - a_+, \qquad -(a_+ + a_-). \tag{XII.51}$$

Вообще говоря, в спектре спина I должны наблюдаться четыре линии. Если предположить (без теоретического доказательства), что интенсивность каждого перехода пропорциональна квадрату матричного элемента I, соответствующего начальному и конечному состояниям, то относительные вероятности четырёх переходов (XII.51) легко находятся из (XII.49а). Они равны соответственно

$$\cos^2\frac{1}{2}(\theta_+ - \theta_-), \qquad \sin^2\frac{1}{2}(\theta_+ - \theta_-), \qquad \sin^2\frac{1}{2}(\theta_+ - \theta_-), \qquad \cos^2\frac{1}{2}(\theta_+ - \theta_-). \tag{XII.52}$$



Фиг. 94. Наблюдаемый спектр фтора в водном растворе Na_2PO_3F. Видно влияние радиочастотного «взбалтывания» спинов фосфора при точном резонансе для различных амплитуд радиочастотного поля H_1 на спектр фтора. *а* — $H_1 = 0{,}128$ *эрстед*; *б* — $H_1 = 0{,}231$ *эрстед*; *в* — $H_1 = 0{,}315$ *эрстед*; *г* — $H_1 = 0{,}395$ *эрстед*.

Рассмотрим несколько частных случаев. Предположим сначала, что для «взбалтывающего» поля имеет место точный резонанс $\omega = \omega_S$. Из (XII.49б) находим $a_+ = a_- = a = {}^1\!/_2\sqrt{J^2/4 + \omega_1^2}$ и $\theta_+ = -\theta_- = \theta$, а $\operatorname{tg}\theta = 2\omega_1/J$. Из (XII.51) следует, что в этом случае могут существовать только три линии на частотах $2a$, 0, $-2a$ (отсчитываемых от ω_I); относительные интенсивности линий, согласно (XII.52), равны соответственно

$$\cos^2\theta, \qquad 2\sin^2\theta, \qquad \cos^2\theta.$$

Для слабого «взбалтывающего» поля угол θ очень мал и $a \sim J/4$. «Взбалтывание» практически не влияет на положение и интенсивности двух боковых линий, в то время как центральная линия с относительной интенсивностью $2\sin^2\theta$ очень слаба. Когда ω_1 и, следовательно, a и θ увеличиваются, боковые линии раздвигаются в стороны и становятся слабее, а интенсивность центральной линии растёт. При $\omega_1 \gg J$ остаётся лишь одна центральная линия. Эти явления иллюстрируются фиг. 94, где приведён

Фиг. 95. Наблюдаемый спектр фтора в водном растворе Na_2PO_3F. Видно влияние радиочастотного «взбалтывания» спинов фосфора на спектр фтора. Амплитуда радиочастотного поля равна $H_1 = 0{,}464$ *эрстед*, а его частота ω близка к ларморовской частоте спинов фосфора $\omega_P = |\gamma_P H_0/2\pi|$. Для каждой кривой указана разность $\Delta\omega = \omega_P - \omega$. *а* — $H_1 = 0$; *б* — $\Delta\omega = 412$; *в* — $\Delta\omega = 11$; *г* — $\Delta\omega = 0$.

наблюдаемый спектр фтора в водном растворе Na_2PO_3F при «взбалтывании» спинов фосфора радиочастотным полем $H_1 = -\omega_1/\gamma_P$ при точном резонансе [9].

Можно также поддерживать постоянной амплитуду возбуждающего поля, а изменять его частоту. Этот случай иллюстрируется фиг. 95, где можно видеть четыре резонансные линии спина фтора I [9]. Общее согласие между теорией и экспериментом относительно положения линий прекрасное. Для количественного сравнения теоретически вычисленных интенсивностей линий с экспериментом необходимо, чтобы в теории учитывались релаксационные эффекты.

в. Промежуточный случай (строгая теория)

В процессе проведённых выше вычислений были сделаны без обоснования некоторые предположения и не учитывались релаксационные механизмы. Строгая теория

разрушения спинового взаимодействия путём радиочастотного «взбалтывания», которая изложена в работе [6], хотя и является прямым развитием общей теории релаксации, оказывается весьма сложной. В качестве примера рассмотрим более подробно задачу о двух спинах $1/2$. Мы будем использовать по существу те же основные предположения и обозначения что и выше.

Для простоты предположим, что релаксационный механизм обусловлен флуктуирующим изотропным локальным полем и описывается случайным гамильтонианом $\hbar\mathscr{H}_1(t)$. Кроме «взбалтывающего» радиочастотного поля амплитуды $H_1 = -\omega_1/\gamma_S$ и частоты $\omega = \omega_S - \Delta$, введём явно в спиновый гамильтониан пренебрежимо малое вращающееся радиочастотное поле с амплитудой $H_1' = -\omega_1'/\gamma_I$ и частотой $\omega' = \omega_I - \delta$, близкой к ω_I (последнее необходимо для наблюдения).

Спиновый гамильтониан $\hbar E(t)$ (без релаксационных членов $\hbar\mathscr{H}_1(t)$) может быть записан в виде

$$E(t) = \omega_I I_z + \omega_S S_z + J I_z S_z + \omega_1(S_x \cos\omega t + S_y \sin\omega t) + \\ + \omega_1'(I_x \cos\omega' t + I_y \sin\omega' t). \tag{XII.53}$$

Выражение (XII.53) упрощено: в нём опущены члены $J(I_x S_x + I_y S_y)$ и члены, соответствующие прямому взаимодействию поля H_1 со спином I, и поля H_1' со спином S. Это сделано на основе предположения $|\omega_I - \omega_S| \gg |\omega_1|$, J, $|\omega_1'|$. Уравнением движения матрицы плотности σ в лабораторной системе координат является уравнение (XII.13а)

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i\big[E(t), \sigma\big] - \\ -\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \overline{\Big[\mathscr{H}_1(t), \big[U(t-\tau, t)\mathscr{H}_1(t-\tau)U^{-1}(t-\tau, t), \sigma - \sigma_0\big]\Big]}\, d\tau, \tag{XII.53а}$$

где $U(t-\tau, t)$ определяется выражениями (XII.8) и (XII.8а), а

$$\sigma_0 = \frac{\exp\left(-\dfrac{\hbar[\omega_I I_z + \omega_S S_z]}{kT}\right)}{\mathrm{Sp}\left\{\exp\left(-\dfrac{\hbar[\omega_I I_z + \omega_S S_z]}{kT}\right)\right\}} \approx \frac{1}{4} - q(\omega_I I_z + \omega_S S_z), \tag{XII.53б}$$

причём $q = \hbar/4kT$.

Выражение (XII.53б) для σ_0 справедливо при условии

$$|\omega_I|,\ |\omega_S| \gg |J|,\ |\omega_1|,\ |\omega_1'|.$$

Если принять для простоты, что релаксационный гамильтониан $\hbar\mathscr{H}_1(t)$ описывает случай сильного сужения, то в (XII.53а) можно положить $U(t-\tau, t) = 1$ и всё выражение переписать в виде

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i\big[E(t), \sigma\big] - \tau_c \overline{\Big[\mathscr{H}_1(t), \big[\mathscr{H}_1(t), \sigma - \sigma_0\big]\Big]}. \tag{XII.54}$$

Определим вращающуюся систему координат унитарным преобразованием

$$R = \exp(i\omega S_z t), \tag{XII.55}$$

в которой движение системы спинов описывается матрицей плотности

$$\widetilde{\sigma} = R\sigma R^{-1}.$$

Введём $\widetilde{E} = RE(t)R^{-1} = \omega S_z + \widetilde{\mathscr{H}} + E_1(t)$, где, согласно (XII.53) и (XII.55),

$$\begin{aligned} \widetilde{\mathscr{H}} &= \omega_I I_z + \Delta S_z + \omega_1 S_x + J I_z S_z, \\ E_1(t) &= \frac{1}{2}\,\omega_1'\big(I_+ e^{-i\omega' t} + I_- e^{i\omega' t}\big). \end{aligned} \tag{XII.56}$$

Для $\widetilde{\sigma}$ получим следующее уравнение движения:

$$\frac{d\widetilde{\sigma}}{dt} = -i\big[\widetilde{\mathscr{H}}, \widetilde{\sigma}\big] - i\big[E_1(t), \widetilde{\sigma}\big] - \tau_c\,\overline{\Big[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \big[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \widetilde{\sigma} - \sigma_0\big]\Big]}, \tag{XII.57}$$

где

$$\widetilde{\mathscr{H}_1}(t) = R(t)\mathscr{H}_1(t)R^{-1}(t). \tag{XII.57a}$$

Запишем релаксационный гамильтониан $\mathscr{H}_1(t)$ в форме

$$\begin{aligned} \mathscr{H}_1(t) = A_0^I(t)I_z + \frac{1}{2}\,A_+^I(t)I_- + \frac{1}{2}\,A_-^I(t)I_+ + \\ + A_0^S(t)S_z + \frac{1}{2}\,A_+^S(t)S_- + \frac{1}{2}\,A_-^S(t)S_+ \end{aligned} \tag{XII.58}$$

и предположим, что случайные функции A^S и A^I, т. е. случайные поля, действующие на спины S и I, совершенно не коррелированы, так что единственными отличными от нуля средними от произведений случайных функций A будут следующие:

$$\overline{\big|A_0^I(t)\big|^2} = \frac{1}{2}\,\overline{\big|A_\pm^I(t)\big|^2}, \qquad \overline{\big|A_0^S(t)\big|^2} = \frac{1}{2}\,\overline{\big|A_\pm^S(t)\big|^2}.$$

Из соотношений (XII.55) для R, (XII.57a) для $\widetilde{\mathscr{H}_1}(t)$ и (XII.58) для $\mathscr{H}_1(t)$ легко показать, что в правой части (XII.57) произведение

$$\tau_c\,\overline{\Big[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \big[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \widetilde{\sigma} - \sigma_0\big]\Big]}$$

можно заменить на

$$\tau_c\,\overline{\Big[\mathscr{H}_1(t), \big[\mathscr{H}_1(t), \widetilde{\sigma} - \sigma_0\big]\Big]}.$$

Поскольку $\mathscr{H}_1(t)$ является стационарной функцией, это произведение можно записать в виде $\Gamma(\widetilde{\sigma} - \sigma_0)$ — линейной функции матричных элементов $\widetilde{\sigma} - \sigma_0$ с постоянными коэффициентами. Для спинов $1/2$ при нашем предположении о некоррелирующих локальных полях величина $\overline{|\mathscr{H}_1(t)|^2}$ представляет собой c-число, поэтому $\Gamma(\widetilde{\sigma}-\sigma_0)$ просто равно

$$\Gamma(\widetilde{\sigma} - \sigma_0) = 2\tau_c\left[\overline{|\mathscr{H}_1(t)|^2}(\widetilde{\sigma} - \sigma_0) - \overline{\mathscr{H}_1(t)(\widetilde{\sigma} - \sigma_0)\mathscr{H}_1(t)}\right]. \tag{XII.59}$$

Для решения уравнения (XII.57) сделаем подстановку $\widetilde{\sigma} = \varrho + \chi$, где ϱ (постоянная матрица) — стационарное решение уравнения (XII.57) при $E_1(t) = 0$, подчиняющееся, таким образом, уравнению

$$-i\big[\widetilde{\mathscr{H}}, \varrho\big] - \Gamma(\varrho - \sigma_0). \tag{XII.60}$$

Тогда для χ получим

$$\frac{d\chi}{dt} + i\big[\widetilde{\mathscr{H}}, \chi\big] + i\big[E_1(t), \chi\big] + \Gamma(\chi) = -i\big[E_1(t), \varrho\big]. \tag{XII.61}$$

Чтобы вычислить ϱ, рассмотрим матричный элемент $\langle\alpha|\ |\alpha'\rangle$ от (XII.60), где $|\alpha\rangle$ и $|\alpha'\rangle$ — собственные состояния $\widetilde{\mathscr{H}}$. Тогда получим

$$-i(\alpha-\alpha')\langle\alpha|\varrho|\alpha'\rangle-\langle\alpha|\Gamma(\varrho-\sigma_0)|\alpha'\rangle=0.$$

Поскольку $\alpha-\alpha'$ — расстояние между двумя энергетическими уровнями, соответствующими гамильтониану $\widetilde{\mathscr{H}}$, значительно больше релаксационного члена Γ, имеющего порядок ширины линии, то недиагональные матричные элементы ϱ очень малы. Диагональные элементы ϱ_α определяются выражением

$$\begin{gathered}\langle\alpha|\Gamma(\varrho)|\alpha\rangle=\langle\alpha|\Gamma(\sigma_0)|\alpha\rangle,\\ \Gamma(\sigma_0)=\tau_c\overline{\Big[\mathscr{H}_1(t),\big[\mathscr{H}_1(t),\sigma_0\big]\Big]}.\end{gathered}\qquad\text{(XII.62)}$$

Величины $\Gamma(\sigma_0)$ легко вычисляются с помощью (XII.53б) и (XII.58) для σ_0 и $\mathscr{H}_1(t)$. В результате получаем

$$\Gamma(\sigma_0)=-q\tau_c\,\frac{2}{3}\Big(\overline{|\mathbf{A}_S|^2}\,\omega_S S_z+\overline{|\mathbf{A}_I|^2}\,\omega_I I_z\Big)=-q\left(\frac{\omega_S}{T_S}\,S_z+\frac{\omega_I}{T_I}\,I_z\right),\qquad\text{(XII.63)}$$

где T_S и T_I — времена релаксации для спинов S и I в отсутствие J-взаимодействия и радиочастотного поля ω_1; они определяются соотношениями

$$\frac{1}{T_S}=\frac{2}{3}\,\tau_c\,\overline{|\mathbf{A}_S|^2},\qquad \frac{1}{T_I}=\frac{2}{3}\,\tau_c\,\overline{|\mathbf{A}_I|^2}.\qquad\text{(XII.63a)}$$

Матричные элементы $\langle\alpha|\varrho|\alpha\rangle=\varrho_\alpha$ вычисляются из формул (XII.62) и (XII.59)

$$2\tau_c\left(\overline{\mathscr{H}_1^2}\,\varrho_\alpha-\sum_\beta\overline{\langle\alpha|\mathscr{H}_1|\beta\rangle^2}\,\varrho_\beta\right)=\langle\alpha|\Gamma(\sigma_0)|\alpha\rangle.\qquad\text{(XII.64)}$$

При вычислении χ можно заметить, что уравнение (XII.61) очень похоже на уравнение (XII.36), полученное в § 3. Единственное отличие состоит в замене в левой части уравнения (XII.36) $\mathscr{H}_0$ на $\widetilde{\mathscr{H}}$ и в правой части — диагональной матрицы $q\mathscr{H}_0$ на диагональную матрицу — ϱ. Поэтому на основании результатов § 3 можно утверждать, что если амплитуда радиочастотного поля, с помощью которого осуществляется наблюдение, очень мала и его частота ω' значительно ближе к одной из частот $\omega_{\alpha\alpha'}=\alpha'-\alpha$, чем ко всем другим таким частотам (последнее означает, что не существует двух таких одинаковых частот), то все диагональные матричные элементы χ по крайней мере имеют порядок ${\omega_1'}^2$, а все недиагональные элементы имеют порядок $\omega_1'/(\alpha-\alpha')$ и, таким образом, очень малы, за исключением

$$\langle\alpha|\chi|\alpha'\rangle=\langle\alpha'|\chi|\alpha\rangle^*=z_{\alpha\alpha'}e^{i\omega' t}.$$

Величину $z_{\alpha\alpha'}$ можно получить, вычисляя матричные элементы $\langle\alpha|\ |\alpha'\rangle$ от (XII.61) что приводит к равенству

$$i\big[\omega'-(\alpha'-\alpha)\big]z_{\alpha\alpha'}+\frac{z_{\alpha\alpha'}}{T_{\alpha\alpha'}}=-\frac{1}{2}\,i\omega_1'\langle\alpha|I_-|\alpha'\rangle(\varrho_{\alpha'}-\varrho_\alpha),$$

из которого находим

$$z_{\alpha\alpha'}=-\frac{1}{2}\,\frac{\omega_1'\langle\alpha|I_-|\alpha'\rangle(\varrho_{\alpha'}-\varrho_\alpha)}{\omega'-(\alpha'-\alpha)-i/T_{\alpha\alpha'}},\qquad\text{(XII.65)}$$

где

$$\frac{1}{T_{\alpha\alpha'}} = 2\tau_c\Big(\overline{|\mathscr{H}_1|^2} - \overline{\langle\alpha|\mathscr{H}_1|\alpha\rangle\langle\alpha'|\mathscr{H}_1|\alpha'\rangle}\Big). \tag{XII.66}$$

Сигнал, наблюдаемый на частоте ω' и пропорциональный ω_1', обусловлен переходами спина I и пропорционален

$$\langle I_+\rangle = \mathrm{Sp}\{I_+\chi\} = \sum_{\beta\beta'}\langle\beta|I{+}|\beta'\rangle\langle\beta'|\chi|\beta\rangle.$$

Для перехода $|\alpha\rangle \to |\alpha'\rangle$, при котором спин I переходит (переворачивается) из состояния $I_z = -1/2$ в состояние $I_z = 1/2$ (существует четыре типа таких переходов), имеем

$$\langle I_+\rangle = \langle\alpha'|I_+|\alpha\rangle z_{\alpha\alpha'}e^{i\omega' t} \sim \big|\langle\alpha'|I_+|\alpha\rangle\big|^2. \tag{XII.67}$$

Таким образом подтверждается предположение, сделанное в элементарной теории о том, что интегральная интенсивность каждого типа перехода $|\alpha\rangle \to |\alpha'\rangle$ пропорциональна $|\langle\alpha|I_x|\alpha'\rangle|^2$. Однако эта теория не могла предсказать ни существования дополнительного множителя $\varrho_{\alpha'} - \varrho_\alpha$ в (XII.65), ни значения ширины линий, определяемого выражением (XII.66).

Рассмотрим теперь случай, когда две частоты $\alpha' - \alpha$ и $\beta' - \beta$ становятся равными. Такой случай отвечает, согласно (XII.51), точному резонансу, когда

$$\xi_+ - \eta_- = \eta_+ - \xi_-.$$

Если частота ω' близка к $\alpha' - \alpha$, то она также близка к $\beta' - \beta$, и матричные элементы $\langle\beta|\chi|\beta'\rangle = z_{\beta\beta'}e^{i\omega' t}$ становятся значительными, как и $z_{\alpha\alpha'}$. Если вычислить матричные элементы $\langle\alpha|\ |\alpha'\rangle$ от (XII.61), то первое уравнение (XII.65) заменяется следующим:

$$\begin{aligned} i\big[\omega' - (\alpha' - \alpha)\big]z_{\alpha\alpha'} + \frac{z_{\alpha\alpha'}}{T_{\alpha\alpha'}} - z_{\beta\beta'}2\tau_c\overline{\langle\alpha|\mathscr{H}_1|\beta\rangle\langle\beta'|\mathscr{H}_1|\alpha'\rangle} &= \\ = -\frac{1}{2}\,i\omega_1'\langle\alpha|I_-|\alpha'\rangle(\varrho_{\alpha'} - \varrho_\alpha). \end{aligned} \tag{XII.67a}$$

Аналогичное уравнение можно получить для матричных элементов $\langle\beta|\ |\beta'\rangle$ от (XII.61), откуда легко найти $z_{\alpha\alpha'}$ и $z_{\beta\beta'}$. Можно убедиться, что в рассматриваемом случае выполняется соотношение

$$z_{\eta_+,\xi_-} = -z_{\xi_+,\eta_-},$$

и единственное изменение состоит в замене формулы (XII.66) для ширины линии выражением

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{\eta_+,\xi_-}} = \frac{1}{T_{\xi_+,\eta_-}} &= \\ = 2\tau_c\Big(\overline{|\mathscr{H}_1|^2} - \overline{\langle\xi_-|\mathscr{H}_1|\xi_-\rangle\langle\eta_+|\mathscr{H}_1|\eta_+\rangle} + \overline{\langle\xi_-|\mathscr{H}_1|\eta_-\rangle\langle\xi_+|\mathscr{H}_1|\eta_+\rangle}\Big). \end{aligned} \tag{XII.68}$$

Теперь задача в принципе решена полностью. Используя выражения (XII.49а) для собственных векторов $|\alpha\rangle$, (XII.58) для $\mathscr{H}_1(t)$, (XII.63) и (XII.64а), для $\Gamma(\sigma_0)$ и ϱ_α, а также (XII.65) – (XII.68) для интенсивностей и ширины линий, можно вычислить указанные величины с помощью простых, но довольно утомительных алгебраических преобразований.

Вдали от резонанса для «взбалтывающего» поля ширина каждой из четырёх линий, полученная из (XII.66), равна

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{T}\right)_{\xi_+\to\xi_-} &= \left(\frac{1}{T}\right)_{\eta_+\to\eta_-} = \frac{1}{T_I} + \frac{1}{4T_S}\big[3 - \cos(\theta_+ - \theta_-)\big],\\ \left(\frac{1}{T}\right)_{\xi_+\to\eta_-} &= \left(\frac{1}{T}\right)_{\eta_+\to\xi_-} = \frac{1}{T_I} + \frac{1}{4T_S}\big[3 + \cos(\theta_+ - \theta_-)\big].\end{aligned} \tag{XII.69}$$

Когда «взбалтывающее» радиочастотное поле равно нулю, то $\theta_+ = \theta_- = 0$ и наблюдаются только два перехода $\xi_+ \to \xi_-$ и $\eta_+ \to \eta_-$. Ширина линии для этих переходов становится равной $1/T_I + 1/2T_S$, что совпадает с выражением (XI.32) для ширины каждой линии дублета.

При резонансе для «взбалтывающего» поля ширина одиночной центральной линии, соответствующей $\xi_+ \to \eta_-$, $\xi_- \to \eta_+$, должна быть вычислена по (XII.68) и равна

$$\left(\frac{1}{T}\right)_{\text{центр}} = \frac{1}{T_I} + \frac{1}{T_S}\cos^2\theta, \tag{XII.70}$$

где

$$\theta = \theta_+ = \theta_-.$$

Для очень сильного возбуждающего поля $\theta = \pi/2$, а ширина центральной линии $1/T = 1/T_1$ становится независящей от T_S, что можно ожидать в случае полного разрыва связи. Вычисление диагональных матричных элементов ϱ_α, которые характеризуют интенсивности различных линий, с помощью (XII.65) и (XII.67) представляет некоторую трудность и здесь не приводится. Ограничимся лишь замечанием, что при резонансе для $\theta_+ = \theta_-$ из соображений симметрии вытекает равенство интенсивностей двух боковых линий $\xi_+ \to \xi_-$ и $\eta_+ \to \eta_-$, так что

$$\varrho_{\xi_+} - \varrho_{\xi_-} = \varrho_{\eta_+} - \varrho_{\eta_-}.$$

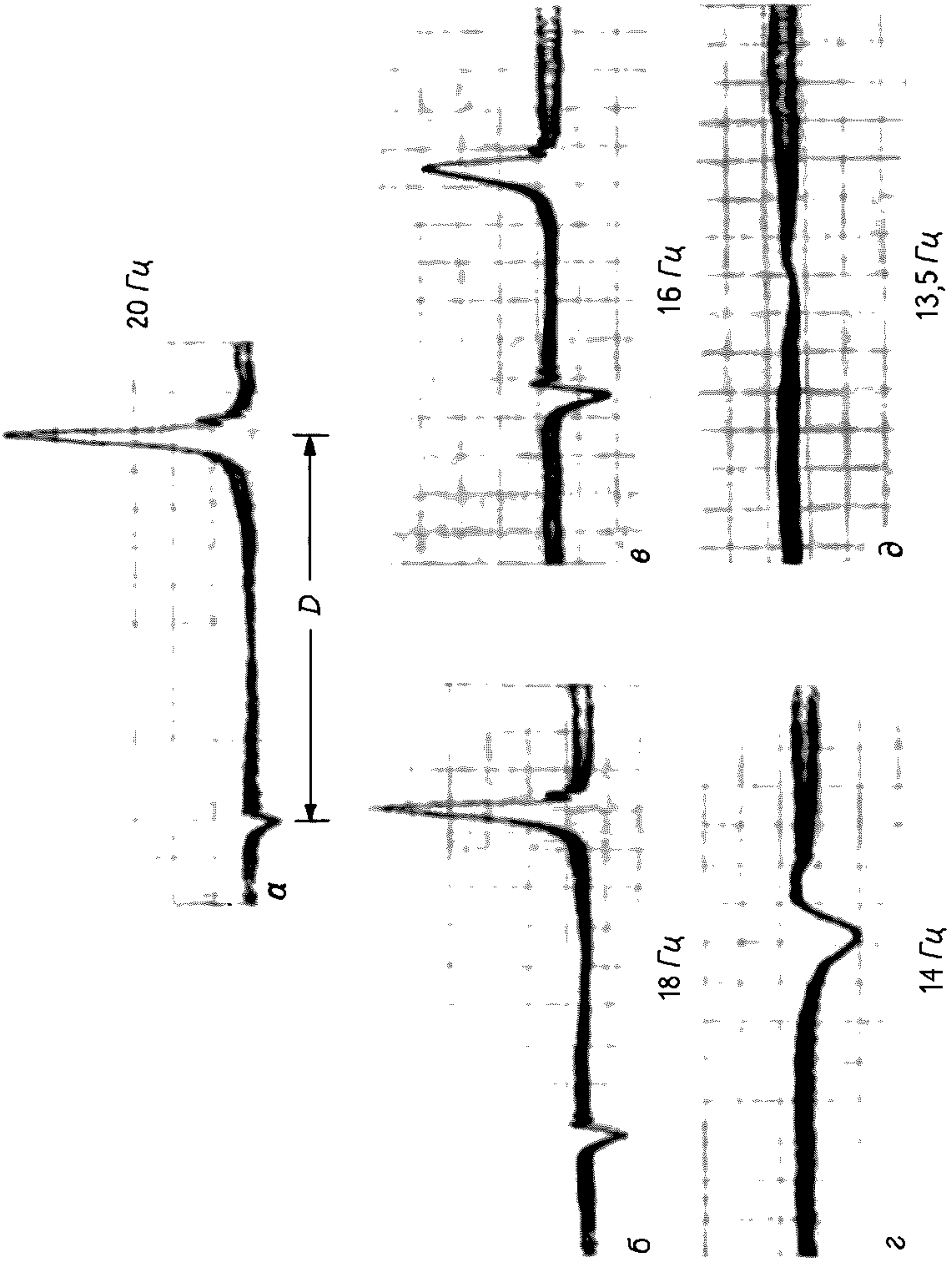
Центральная линия, связанная с переходами $\xi_+ \to \eta_-$ и $\eta_+ \to \xi_-$, имеет интенсивность, пропорциональную

$$(\varrho_{\xi_+} - \varrho_{\eta_-}) + (\varrho_{\eta_+} - \varrho_{\xi_-}) = 2(\varrho_{\xi_+} - \varrho_{\xi_-}).$$

Таким образом, при резонансе изменение населённостей не приводит к изменению отношения интенсивности центральной линии к интенсивности боковых линий, что согласуется с выводами элементарной теории, которая для этого отношения приводит к величине $2\,\mathrm{tg}^2\,\theta$.

Ни одно из упрощающих предположений, сделанных в рассмотренной выше теории радиочастотного «взбалтывания» (а именно: спины равны $1/2$, разность их ларморовских частот значительно больше постоянной J-взаимодействия и амплитуды «взбалтывающего» поля ω_1, релаксация осуществляется с помощью внешних некоррелированных полей, имеет место сильное сужение), не является необходимым, и от всех них можно отказаться. Указанные предположения были сделаны для того, чтобы упростить выкладки и пояснить принцип вычисления, который может быть замаскирован сложными формулами.

Связанная с рассмотренной выше, но более простая задача отвечает случаю, когда существует один сорт спинов I, ларморовская частота которых во внешнем постоянном поле H_0 равна ω_I и на которые действует сильное вращающееся «взбалтывающее»



Фиг. 96. Сигнал, наблюдаемый с помощью слабого радиочастотного поля частоты ω' при «взбалтывании» спинов сильным радиочастотным полем на частоте ω. Для каждой фотографии приведены значения $(\omega' - \omega)/2\pi$.

поле амплитуды $H_1 = \omega_1/\gamma$, частоты ω и слабое поле, служащее для наблюдения, амплитуды $H_1' = \omega_1'/\gamma_I$ и частоты ω'. В системе координат, вращающейся с частотой ω, эффективный спиновый гамильтониан равен $\hbar(\widetilde{\mathscr{H}} + \widetilde{E}_1(t))$, где

$$\begin{aligned} \widetilde{\mathscr{H}} &= (\omega_I - \omega)I_z + \omega_1 I_x, \\ \widetilde{E}_1(t) &= \omega_1'\big[I_x \cos(\omega' - \omega)t + I_y \sin(\omega' - \omega)t\big]. \end{aligned} \tag{XII.71}$$

Из (XII.71) следует, что резонансные частоты определяются выражением

$$\omega' = \omega \pm \sqrt{(\omega_I - \omega)^2 + \omega_1^2}, \tag{XII.72}$$

а сигналы, пропорциональные ω_1', должны получаться в служащем для наблюдения поле для двух частот (XII.72). Для вычисления интенсивности и ширины линии этих сигналов нет необходимости использовать общую теорию, поскольку, как показано в § 1, намагниченность $\mathbf{M}$ спинов I подчиняется уравнениям Блоха

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma_I\big[\mathbf{M} \times (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_1')\big] - \frac{M_x\mathbf{i} + M_y\mathbf{j}}{T_2} - \frac{M_z - \chi_0 H_0}{T_1}\mathbf{k}, \tag{XII.73}$$

где запись $\chi_0 H_0 \mathbf{k}$ вместо $\chi_0(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_1')$ справедлива в том случае, если постоянное поле значительно больше радиочастотных полей. Решение уравнения (XII.73) можно найти в работе [7]. На фиг. 96, взятой из этой работы, изображены сигналы, полученные на частоте «наблюдения» ω' для различных значений разности $(\omega' - \omega)/2\pi$ между частотой «взбалтывания» и частотой «наблюдения». (Относительные амплитуды сигналов не должны приниматься во внимание, поскольку происходит перегрузка приёмника, применяемого для наблюдения, возбуждающим полем.) Согласно (XII.72), для каждого значения разности $|\omega' - \omega| \geqslant \omega_1$ существует два значения ω_I^a и ω_I^b ларморовской частоты, на которых возникает резонанс. Эти частоты определяются выражением

$$\omega_I = \omega \pm \sqrt{(\omega' - \omega)^2 - \omega_1^2}. \tag{XII.74}$$

Определяя $D^2 = (\omega_I^a - \omega_I^b)^2$ как функцию $(\omega' - \omega)^2$, получаем

$$D^2 = 4\big[(\omega' - \omega)^2 - \omega_1^2\big].$$

Приведённая зависимость изображается прямой линией, пересекающей ось $(\omega' - \omega)^2$ в точке $(\omega' - \omega)^2 = \omega_1^2$, что может быть использовано для точного измерения амплитуды «взбалтывающего» поля.

Б. СИЛЬНЫЕ РАДИОЧАСТОТНЫЕ ПОЛЯ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

§ 5. ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое описание явлений, возникающих в твёрдых телах, которые находятся в сильных радиочастотных полях, оказывается значительно более трудным, чем в случае жидкостей; в настоящее время не существует строгой теории таких явлений. Причины различия в поведении жидкостей и твёрдых тел с точки зрения ядерного магнетизма уже неоднократно подчёркивались. В то время как в жидкостях быстрое относительное движение ядерных спинов ослабляет их взаимодействие друг с другом, позволяя рассматривать отдельные спины (или группы спинов в молекуле) как

простые системы с очень малым числом степеней свободы, тесная связь, которая существует между ядерными спинами в твёрдых телах, требует коллективного описания всех спинов образца как единой спиновой системы с очень большим числом степеней свободы. Однако, как будет показано ниже, очень сильные спин-спиновые взаимодействия и вытекающая отсюда сложность спиновой системы делают возможным дальнейшее обобщение понятия спиновой температуры, детально рассмотренного в гл. V, и позволяют количественно предсказать поведение системы спинов в установившемся и переходном режимах в присутствии сильных радиочастотных полей.

В дальнейшем мы будем предполагать, что отсутствует так называемое «неоднородное» уширение, получающееся от распределения ларморовских частот индивидуальных спинов, обусловленного неоднородностью внешнего поля или малыми квадрупольными расщеплениями. Поведение при насыщении неоднородно расширенных линий в основном было уже рассмотрено в гл. III. В нашем случае не возникает существенных усложнений, вызванных таким уширением, поскольку поведение индивидуальных спиновых пакетов при насыщении известно. Кроме того, когда неоднородное уширение происходит в атомных масштабах, как, например, в случае квадрупольных расщеплений в несовершенных кубических кристаллах, оно препятствует обмену энергией между соседними спинами благодаря заметному замораживанию их взаимных переворачиваний. При этом представление о спиновой температуре становится менее определённым. Таким образом, здесь мы будем рассматривать только так называемые зеемановские системы, определение которых дано в гл. V. Их спиновый гамильтониан представляет собой сумму зеемановского взаимодействия системы с внешним полем и спин-спиновых взаимодействий.

Когда частота радиочастотного поля, действующего на такую систему, равна или близка к её ларморовской частоте, то двумя важными параметрами задачи являются напряжённость радиочастотного поля и время, в течение которого оно действует на данной частоте. Предположим сначала, что выполняются условия медленного прохождения, при которых для каждого значения частоты внешнего поля достигается стационарное состояние объединённой системы, состоящей из спинов и решётки. Вспомним некоторые элементарные результаты, полученные ранее.

Для случая очень малых амплитуд $H_1 = |\omega_1/\gamma|$ вращающегося радиочастотного поля в гл. II было установлено,что относительное отклонение продольной намагниченности от её равновесной величины определяется выражением

$$\frac{M_0 - M_z}{M_0} = 2WT_1 = \gamma^2 H_1^2 \pi f(\omega) T_1, \qquad \text{(XII.75)}$$

где $W = {}^1\!/_2\, \gamma^2 H_1^2 \pi f(\omega)$ — вероятность перехода в единицу времени, индуцированного радиочастотным полем, а $f(\omega)$ — нормированная функции формы резонансной линии ($\int f(\omega)\, d\omega = 1$). Вычисление функции формы $f(\omega)$ для зеемановских систем при отсутствии насыщения было описано в гл. IV. Мнимую часть $\chi''(\omega)$ радиочастотной восприимчивости можно вычислить из энергетических соображений, учитывая, что энергия $H_0(M_0 - M_z)/T_1$, переданная в единицу времени решётке, равна радиочастотной энергии $2\omega\chi'' H_1^2$, поглощённой спинами; при этом получаем соотношения (см. (III.8))

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2}\, \pi \chi_0 \omega_0 f(\omega) \quad \text{и} \quad \chi''(\omega_0) = \frac{1}{2}\, \chi_0 \omega_0 T_2, \qquad \text{(XII.76)}$$

где, *по определению,* постоянная T_2 равна

$$T_2 = \pi f(\omega_0).$$

Наконец, вещественная часть $\chi'(\omega)$ радиочастотной восприимчивости определяется по χ'' с помощью соотношений Крамерса–Кронига.

Эти соотношения справедливы при отсутствии насыщения, т. е. при выполнении условий

$$2W \ll \frac{1}{T_1}, \qquad \gamma^2 H_1^2 \pi f(\omega_0) \ll \frac{1}{T_1}, \tag{XII.77}$$

или

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1.$$

Если сигнал свободной прецессии наблюдается после 90°-импульса, то его форма представляет собой Фурье-преобразование функции формы $f(\omega)$, и он затухает за время порядка обратной величины ширины распределения $f(\omega)$, которая равна T_2. Все эти результаты не зависят от природы уширения, выраженного функцией формы $f(\omega)$, и справедливы также при неоднородном уширении. Однако, если использовать метод спинового эха, сразу возникает различие между однородным и неоднородным уширениями в твёрдых телах. Если уширение линии $\Delta H \sim 1/\gamma T_2$ обусловлено спин-спиновым взаимодействием, то после полного затухания сигнала свободной прецессии по истечении времени порядка нескольких T_2 последующий импульс не восстанавливает сигнала, как это было бы в случае, когда ширина линии обусловлена неоднородностью внешнего поля или малыми квадрупольными расщеплениями. Свободное затухание в этом случае существенно необратимо, и ширина линии не может рассматриваться как результат разброса ларморовских частот индивидуальных спинов.

Если амплитуда радиочастотного поля увеличивается и условия (XII.77) перестают выполняться, то происходит насыщение и χ' и χ'' соответственно изменяются. Их поведение в случае жидкостей можно описать в предположении справедливости уравнений Блоха, хотя даже в этом случае, как показано в § 3, следует учитывать возможную зависимость T_1 и T_2 от напряжённости радиочастотного поля. Для твёрдых тел аналогичное описание невозможно, поскольку известно, что в этом случае уравнения Блоха непригодны (последнее следует, например, из неэкспоненциального характера затухания свободной прецессии).

Хотя для твёрдых тел справедливость описания с помощью понятия вероятности перехода в единицу времени, индуцированного радиочастотным полем, не доказана, однако допустим, что такое описание возможно, и напишем уравнение для скорости изменения зеемановской энергии спинов

$$\frac{d}{dt}(-M_z H_0) = \frac{M_z - M_0}{T_1} H_0 + 2W M_z H_0.$$

Отсюда для установившегося состояния получаем

$$\frac{M_0 - M_z}{M_0} = \frac{2WT_1}{1 + 2WT_1} = \frac{\gamma^2 H_1^2 \pi f(\omega) T_1}{1 + \gamma^2 H_1^2 \pi f(\omega) T_1}. \tag{XII.78}$$

Выражение (XII.75) является частным случаем (XII.78) при $WT_1 \ll 1$.

Легко убедиться, что если форма линии лоренцева

$$\frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2},$$

то результат (XII.78) совпадает с полученным из уравнений Блоха для M_z. Из условия энергетического баланса можно снова найти $\chi''(\omega)$:

$$2\omega\chi'' H_1^2 = H_0\,\frac{M_0 - M_z}{T_1}, \tag{XII.79}$$

$$\chi'' = \frac{\pi}{2}\,\frac{\chi_0\omega_0 f(\omega)}{1+\gamma^2 H_1^2 \pi f(\omega) T_1}. \tag{XII.80}$$

В частности, при резонансе

$$\pi f(\omega_0) = T_2 \quad \text{и} \quad \chi''(\omega_0) = \frac{\chi_0\omega_0 T_2}{2\bigl(1+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2\bigr)}. \tag{XII.80а}$$

Действительно, вплоть до величин H_1, для которых $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ порядка нескольких единиц, т. е. до заметного насыщения, формула (XII.80а) хорошо подтверждается экспериментально для меди и алюминия [10], и, таким образом, измерение времени спин-решёточной релаксации методами насыщения оправдано.

Значения T_1, измеренные этими методами, довольно хорошо согласуются со значениями, полученными методом быстрого прохождения и приведёнными в гл. IX. Подчеркнём еще раз, что T_2 определено здесь как $\pi f(\omega_0)$, а не как обратная величина ширины линии в отсутствие насыщения. Однако эти два времени сравнимы по порядку величины.

Для очень сильных радиочастотных полей, когда $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$,

$$\chi''(\omega) \to \frac{\chi_0\omega_0}{2\gamma^2 H_1^2 T_1}. \tag{XII.81}$$

Если предположить, что в присутствии радиочастотного поля $M_z \ll M_0$, то в асимптотическом выражении (XII.81), которое получено непосредственно из энергетического баланса (XII.79), исчезают все характеристики формы линии. Поэтому выражение (XII.81) можно считать справедливым при весьма общих условиях.

Проведённый выше на основе энергетического баланса анализ, несмотря на его справедливость, не даёт возможности описать поведение функции χ', которая при наличии насыщения не может быть получена из χ'' с помощью соотношений Крамерса–Кронига. Поскольку найденные для M_z и χ'' результаты совпадают с полученными из уравнений Блоха, если функция формы $f(\omega)$ является лоренцевой, то можно предположить (и это было, вообще говоря, известно до опубликования работы [3]), что выражение для χ', следующее из уравнений Блоха, при насыщении будет по крайней мере качественно правильным.

При резонансе $\chi'(\omega_0)$ равна нулю, а её производная по H_0, которая обычно является непосредственно измеряемой величиной, определяется следующим выражением (первое из уравнений (III.15)):

$$\frac{\partial\chi'}{\partial H_0} = \frac{\chi_0\gamma^2 M_0 T_2^2}{1+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2},$$

которое обнаруживает такое же поведение при увеличении H_1, как и $\chi''(\omega_0)$. Этот вывод *совершенно не согласуется с экспериментом* [3]. Например, в меди для $H_1 = 0{,}6$ *эрстед*, когда $\chi''(\omega_0)$ уменьшается почти в 7 раз по сравнению с её величиной при отсутствии насыщения, $\partial\chi'/\partial H_0$ практически не изменяется и уменьшается в 2 раза только при увеличении поля H_1 до 3 *эрстед.* Аналогичные результаты наблюдались и в других твёрдых телах. Отсюда следует, что к задаче сильных радиочастотных полей в твёрдых телах требуется совершенно новый подход.

Прежде всего кратко обсудим некоторые особенности переходных явлений в радиочастотных полях в твёрдых телах. Для этой цели удобно рассматривать эффективное поле $\mathbf{H}_e = (H_0 + \omega/\gamma)\mathbf{k} + H_1\mathbf{i}$ во вращающейся системе координат. Это поле можно изменять либо путём изменения H_1 (обычно импульсными методами), либо путём прохождения H_0 через резонансное значение $H^* = -\omega/\gamma$. В импульсных методах обычно стремятся сделать H_1 в несколько раз больше локального поля и прикладывать его в течение времени порядка $|1/\gamma H_1|$. При этих условиях на протяжении действия импульса можно пренебрегать не только спин-решёточной релаксацией, но также и спин-спиновыми взаимодействиями, обусловливающими локальные поля; поэтому наблюдаемое поведение системы спинов по существу является поведением свободных спинов. В промежутках между импульсами происходит свободная процессия, сигнал которой связан Фурье-преобразованием с формой линии в отсутствие насыщения. Обсуждению этого вопроса посвящена большая часть гл. IV.

В случае быстрого прохождения, когда H_0 изменяется непрерывно, наиболее важным параметром служит время τ, необходимое для прохождения резонансной линии. Чтобы такое быстрое прохождение было адиабатическим и, следовательно, обратимым, согласно уравнениям Блоха, должны быть выполнены следующие условия:

$$\tau \gg (\gamma H_1)^{-1}, \qquad \tau \ll T_1, \qquad \tau \ll T_2.$$

Однако в твёрдых телах, когда T_2 часто составляет доли миллисекунды, этим условиям очень трудно удовлетворить, и обратимое быстрое прохождение наблюдалось при условии $\tau \gg T_2$ [3]. Действительно, с 1955 г. быстрое прохождение стало общепринятым стандартным методом исследования ядерного магнетизма в твёрдых телах. Новый подход к рассматриваемой задаче должен объяснить также и эту особенность.

§ 6. СПИНОВАЯ ТЕМПЕРАТУРА ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ; ОБРАТИМОЕ БЫСТРОЕ ПРОХОЖДЕНИЕ

Чтобы объяснить экспериментальные результаты, упомянутые в § 5, например отсутствие насыщения вещественной части радиочастотной восприимчивости и возможность осуществления обратимого быстрого прохождения в твёрдых телах, прежде всего необходимо выдвинуть важную гипотезу, а именно: предположить существование спиновой температуры во вращающейся системе координат [3]. В то время как при вычислении установившейся радиочастотной восприимчивости необходимо учитывать спин-решёточное взаимодействие, в случае быстрого прохождения, которое происходит за время, малое по сравнению с T_1, его можно не учитывать. Поэтому сначала мы будем полностью пренебрегать спин-решёточной релаксацией.

В гл. V было показано, что для зеемановских систем спинов в отсутствие радиочастотных полей предположение о существовании спиновой температуры T_S, т. е. описание системы спинов с гамильтонианом $\hbar\mathcal{H}$ при помощи статистического больцмановского оператора

$$\sigma_B = \frac{\exp\left(-\dfrac{\hbar\mathcal{H}}{kT_S}\right)}{\mathrm{Sp}\left\{\exp\left(-\dfrac{\hbar\mathcal{H}}{kT_S}\right)\right\}} \tag{XII.81a}$$

(индекс B обозначает больцмановское распределение), при некоторых условиях хорошо подтверждается экспериментом. Если каким-либо способом система спинов приготовлена так, что описывается матрицей плотности σ', которая имеет вид, отличный от

(XII.81a), и затем предоставляется самой себе на время порядка T_2, то она достигнет спиновой температуры T_S. Действительно, величина достигаемой спиновой температуры T_S получается из условия, что в течение упомянутого времени энергия спиновой системы сохраняется

$$\mathrm{Sp}\{\mathscr{H}\sigma'\} = \mathrm{Sp}\{\mathscr{H}\sigma'_B\} \approx -\frac{\hbar}{kT_S}\,\frac{\mathrm{Sp}\{\mathscr{H}^2\}}{\mathrm{Sp}\{1\}}. \tag{XII.82}$$

Для выяснения различных условий, при которых справедливо выражение (XII.81a), способа приведения в тепловой контакт двух различных сортов спинов и особенностей изэнтропического размагничивания читатель отсылается к гл. V.

Рассмотрим теперь зеемановскую спиновую систему, к которой приложено вращающееся поле H_1 с составляющими

$$H_x = H_1 \cos\omega t, \qquad H_y = H_1 \sin\omega t, \qquad H_z = 0.$$

Если для простоты предположить, что образец содержит один сорт спинов, то гамильтониан можно записать в виде

$$\hbar\mathscr{H} = -\gamma\hbar\big(\mathbf{I}\cdot[\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1]\big) + \hbar\mathscr{H}_{ss} = \hbar(Z + \mathscr{H}_{ss}). \tag{XII.83}$$

Гамильтониан спин-спинового взаимодействия $\hbar\mathscr{H}_{ss}$ может быть представлен в следующем общем виде:

$$\hbar\mathscr{H}_{ss} = \sum_{j<k} \widetilde{A}_{jk}(\mathbf{I}_j\cdot\mathbf{I}_k) + \widetilde{B}_{jk}\left[(\mathbf{I}_j\cdot\mathbf{I}_k) - 3\,\frac{(\mathbf{I}_j\cdot\mathbf{r}_{jk})(\mathbf{I}_k\cdot\mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^2}\right]. \tag{XII.84}$$

В этом выражении предусмотрена возможность существования косвенных спин-спиновых взаимодействий как скалярных, так и псевдодипольных. Если они отсутствуют, то

$$\widetilde{A}_{jk} = 0, \qquad \widetilde{B}_{jk} = \gamma^2\hbar^2 r_{jk}^{-3}.$$

(Обозначения отличаются от принятых в работе [11], где $\widetilde{B}_{jk}$ — коэффициенты только псевдодипольной связи, которые равны нулю, если косвенные взаимодействия отсутствуют.) Зеемановская часть $\hbar Z$ гамильтониана (XII.83) содержит время явно, и поэтому не ясно, как можно определить спиновую температуру такой системы. Однако если перейти к вращающейся системе координат с помощью преобразования $e^{i\omega I_z t}\mathscr{H}e^{-i\omega I_z t}$, то связь с внешним полем описывается эффективным, не зависящим от времени зеемановским гамильтонианом $\hbar Z^*$, определяемым выражением

$$\hbar Z^* = -\gamma\hbar(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_e) = \hbar\big[(\omega_0 - \omega)I_z + \omega_1 I_x\big], \tag{XII.85}$$

где

$$\omega_0 = -\gamma H_0, \qquad \omega_1 = -\gamma H_1, \qquad |\gamma H_e| = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}.$$

С другой стороны, некоторые члены $\mathscr{H}_{ss}^* = e^{i\omega I_z t}\mathscr{H}_{ss}e^{-i\omega I_z t}$ будут теперь содержать время явно. Разложение дипольного (или псевдодипольного) взаимодействия, использованное неоднократно раньше, будет содержать независящие от времени члены, члены с множителем $e^{\pm i\omega t}$ и члены с множителем $e^{\pm 2i\omega t}$. Если предположить, что постоянное поле $H_0 = -\omega_0/\gamma \sim -\omega/\gamma$ значительно больше локального поля, то зависящие

от времени члены $\mathscr{H}_{ss}^*$ будут оказывать ничтожное влияние и ими можно пренебречь. (Основания для такого вывода совпадают с теми, которые приводились для случая, когда пренебрегается составляющей осциллирующего радиочастотного поля, вращающегося в противоположную сторону.) Независящая от времени часть $\mathscr{H}_{ss}^*$ коммутирует с $-\gamma\hbar H_0 I_z$, т. е. является укороченным гамильтонианом спин-спинового взаимодействия $\mathscr{H}_{ss}'$, использованным при вычислении различных моментов резонансной линии в гл. IV.

Таким образом, во вращающейся системе координат мы имеем эффективный, статический, независящий от времени гамильтониан

$$\hbar\mathscr{H}^* = \hbar(Z^* + \mathscr{H}_{ss}') = -\gamma\hbar(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_e) + \sum_{j<k} A_{jk}(\mathbf{I}_j\cdot\mathbf{I}_k) + B_{jk}I_{jz}I_{kz}, \tag{XII.86}$$

где

$$A_{jk} = \widetilde{A}_{jk} + \frac{1}{2}\,\widetilde{B}_{jk}\big(3\cos^2\theta_{jk} - 1\big), \qquad B_{jk} = -\frac{3}{2}\,\widetilde{B}_{jk}\big(3\cos^2\theta_{jk} - 1\big).$$

Теперь можно обсудить задачу о быстром прохождении. Когда постоянное поле изменяется от начального значения, например H_0', большего, чем резонансное $H^* = -\omega/\gamma$, до другого значения H_0'', меньшего, чем резонансное, то напряжённость эффективного поля изменяется от большого начального значения $H_{ei} = [(H_0' - H^*) + H_1^2]^{1/2}$ через наименьшее H_1 и снова возрастает до большой конечной величины $H_{ef} = [(H^* - H_0'')^2 + H_1^2]^{1/2}$. Если постулировать существование спиновой температуры во вращающейся системе координат [математически это выражается в том, что матрица плотности спиновой системы во вращающейся системе координат имеет вид $\widetilde{\sigma}_B \sim \exp(-\hbar\mathscr{H}^*/kT_S)$, где $\mathscr{H}^*$ определяется выражением (XII.86)], то быстрое прохождение формально тождественно процессу изэнтропического размагничивания (или намагничивания), описанному в гл. V, и результаты, полученные там, могут быть сразу использованы. Спиновая температура T_S пропорциональна выражению

$$T_S \sim \sqrt{H_e^2 + {H_L'}^2},$$

а магнитный момент, постоянно направленный вдоль $\mathbf{H}_e$, изменяется пропорционально H_e/T_S, т. е. как $H_e/(H_e^2 + {H_L'}^2)^{1/2}$. Величина ${H_L'}^2$ определяется выражением

$${H_L'}^2 = \frac{\operatorname{Sp}\{{\mathscr{H}_{ss}'}^2\}}{\operatorname{Sp}\{\gamma^2 I_z^2\}}. \tag{XII.87}$$

Единственное отличие от вывода, сделанного в гл. V, состоит в том, что гамильтониан спин-спинового взаимодействия $\mathscr{H}_{ss}'$ является здесь укороченным, а не полным $\mathscr{H}_{ss}$ и ${H_L'}^2$ соответственно меньше, чем H_L^2 в гл. V.

Из сравнения выражения (XII.87) с формулой (IV.34), определяющей второй момент резонансной линии в отсутствие насыщения, ясно, что справедливо равенство

$${H_L'}^2 = \frac{1}{3}\,\overline{\Delta H^2} + \frac{I(I+1)}{\hbar\gamma^2 N}\sum_{k>j}\widetilde{A}_{jk}^2, \tag{XII.88}$$

где N — число спинов, а $\overline{\Delta H^2}$ — второй момент линии, выраженный в квадратных эрстедах.

Намагниченность вдоль эффективного поля изменяется от начального значения M_0, соответствующего тепловому равновесию, если рассматриваемая спиновая система в течение времени, значительно большего T_1, находилась вдали от резонанса, проходит при резонансе через минимум, равный

$$M_t = \frac{M_0 H_1}{\sqrt{H_1^2 + {H'_L}^2}}, \tag{XII.89}$$

и по другую сторону резонанса вдали от него возвращается к значению M_0. При этом $\mathbf{H}_e$, а также магнитный момент становятся антипараллельными $\mathbf{H}_0$.

Обратимый характер быстрого прохождения иллюстрируется фиг. 17 (стр. 89). Приведённый на этой фигуре сигнал от Si^{29} был получен при общем времени изменения поля, большем 1 *мин*, которое при частоте модуляции 20 *Гц* соответствовало более чем тысяче прохождениям через резонанс и, таким образом, свидетельствует об очень малом (если оно вообще имеет место) уменьшении намагниченности при каждом прохождении.

Если прекратить изменение в момент времени, когда намагниченность вдоль эффективного поля имеет величину

$$M_t = \frac{M_0 H_e}{\sqrt{H_e^2 + {H'_L}^2}}$$

(в частности, при резонансе $M_t = M_0 H_1/(H_1^2 + {H'_L}^2)^{1/2}$), то намагниченность вдоль эффективного поля будет сохранять такую величину до тех пор, пока не начнёт сказываться влияние спин-решёточной релаксации. В этом смысле можно сказать, что в присутствии радиочастотного поля время релаксации намагниченности вдоль эффективного поля (в частности, вдоль $\mathbf{H}_1$, если остановить поле в момент резонанса) сравнимо с T_1.

Сделанный вывод требует некоторой оговорки, как видно из следующего примера. Предположим, что в момент $t = 0$, когда спиновая система находится в равновесии с решёткой при температуре T_L и намагниченность $M_0 = \chi_0 H_0$ направлена вдоль постоянного поля, внезапно, т. е. в течение времени, значительно меньшего T_2, включается вращающееся радиочастотное поле с амплитудой H_1 и частотой ω, близкой к ω_0. Эффективное поле во вращающейся системе координат равно $(H_0 - H^*)\mathbf{k} + H_1\mathbf{i}$, поэтому эффективный зеемановский гамильтониан может быть записан в виде

$$\hbar Z^* = \hbar\omega_e(I_z \cos\Theta + I_x \sin\Theta), \tag{XII.90}$$

где $\omega_e = -\gamma H_e$, а Θ — угол между эффективным полем и осью Oz, определяемый из соотношения

$$\operatorname{tg}\Theta = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega} = \frac{H_1}{H_0 - H^*}.$$

Система спинов во вращающейся системе координат после приложения импульса радиочастотного поля уже не находится в тепловом равновесии. Когда спустя время порядка T_2 это равновесие достигается, то составляющая намагниченности, перпендикулярная $\mathbf{H}_e$, становится равной нулю. Покажем, что в течение этого промежутка времени составляющая вдоль эффективного поля не сохраняет начальную величину $M_t^0 = M_0 \cos\Theta$, а уменьшается необратимо до меньшей величины (если не выполняется неравенство $H_1 \gg H'_L$). До момента включения радиочастотного поля матрицу

плотности σ' спиновой системы, находящейся в равновесии с решёткой при температуре T_L, можно записать, опуская нормировочные множители и ограничиваясь разложением больцмановской экспоненты (температура предполагается достаточно высокой)

$$\sigma' \sim 1 - \frac{\hbar\omega_0 I_z}{kT_L}. \tag{XII.91}$$

Поскольку σ' коммутирует с I_z, матрица плотности оказывается одинаковой в лабораторной и вращающейся системах координат, и поскольку H_0 велико, членами $\mathscr{H}_{ss}$ в (XII.91) можно пренебрегать. После включения радиочастотного поля и установления теплового равновесия между спинами во вращающейся системе координат матрица плотности принимает вид

$$\widetilde{\sigma}_B \sim 1 - \frac{\hbar\mathscr{H}^*}{kT_S} = 1 - \frac{\hbar(Z^* + \mathscr{H}'_{ss})}{kT_S}.$$

Величина T_S получается из условия, что ожидаемое значение $\langle\mathscr{H}^*\rangle$ не изменяется в течение времени установления равновесия

$$\mathrm{Sp}\{\sigma'\mathscr{H}^*\} = \mathrm{Sp}\{\widetilde{\sigma}_B\mathscr{H}^*\}.$$

Отсюда сразу получаем

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_L}\frac{\mathrm{Sp}\big\{\omega_0 I_z(Z^* + \mathscr{H}'_{ss})\big\}}{\mathrm{Sp}\big\{(Z^* + \mathscr{H}'_{ss})^2\big\}} = \frac{1}{T_L}\frac{H_e H_0\cos\Theta}{H_e^2 + {H'_L}^2}.$$

Равновесная намагниченность $(M_t)_{\text{равн}}$ вдоль эффективного поля $\mathbf{H}_e$, отнесённая к начальной величине $M_t^i = M_0\cos\Theta$, определяется соотношением

$$\frac{(M_t)_{\text{равн}}}{M_t^i} = \frac{(M_t)_{\text{равн}}}{M_0\cos\Theta} = \frac{1}{\cos\Theta}\frac{T_L}{T_S}\frac{H_e}{H_0} = \frac{1}{1 + (H'_L/H_e)^2}. \tag{XII.92}$$

Таким образом, после внезапного включения радиочастотного поля H_1 составляющая намагниченности, перпендикулярная эффективному полю, изменяется за время порядка T_2 от $M_0\sin\Theta$ до нуля, а составляющая вдоль поля $\mathbf{H}_e$ уменьшается от $M_0\cos\Theta$ до

$$\frac{M_0\cos\Theta}{1 + (H'_L/H_e)^2} = \frac{M_0\cos\Theta}{1 + \sin^2\Theta(H'_L/H_1)^2} \leqslant M_0\cos\Theta.$$

Предположим, что с помощью системы импульсов вектор намагниченности ориентируется вдоль поперечного поля $\mathbf{H}_1$, вращающегося с частотой $\omega = \omega_0$, за время, малое по сравнению с T_2. Тогда расчёт, аналогичный приведённому выше, показывает, что поперечная намагниченность необратимо приближается к равновесной величине $M_0H_1^2/(H_1^2 + {H'_L}^2)$, которая меньше, чем величина $M_0H_1/(H_1^2 + {H'_L}^2)^{1/2}$, получаемая при адиабатическом прохождении. Когда эта величина достигнута, любое дальнейшее уменьшение намагниченности возможно только за счёт спин-решёточной релаксации.

К вышеизложенному можно сделать следующие замечания.

1. Как и в отсутствие радиочастотных полей, существование спиновой температуры является гипотезой, для которой нельзя дать обоснование исходя из основных принципов; однако эта гипотеза, безусловно, правдоподобна и находится в хорошем согласии с известными экспериментальными фактами.

2. Все предыдущие результаты, относящиеся к быстрому прохождению, становятся очень простыми, если $H_1 \gg H'_L$. То обстоятельство, что намагниченность вдоль эффективного поля остаётся постоянной, пока не начинает сказываться спин-решёточная

релаксация, можно выразить следующими словами: во вращающейся системе координат спины квантуются вдоль эффективного поля и энергия спин-спинового взаимодействия мала по сравнению с энергией кванта $\gamma\hbar H_e$, необходимой для переворачивания спина, квантованного вдоль $\mathbf{H}_e$. Этот аргумент (так же как предположение о существовании спиновой температуры) не объясняет, почему обратимое прохождение может происходить под действием радиочастотного поля, меньшего локального поля.

3. Результаты, полученные для величины поперечной намагниченности при резонансе, близки к результатам, которые были получены в случае сильно неоднородного поля при отсутствии какого-либо спин-спинового взаимодействия. Если упомянутая неоднородность имеет величину $\delta H \gg H_1$, то максимальная поперечная намагниченность, достигаемая при быстром прохождении, в этом случае имеет значение порядка $M_0 H_1/\delta H$, которое сравнимо с величиной $M_0 H_1/H'_L$, получающейся из формулы (XII.89). Аналогию нельзя считать далеко идущей, поскольку рассмотренные два случая по существу совершенно различны. Например, если имеется сильное скалярное взаимодействие между спинами, то резонансная линия становится очень узкой (сильное сужение). Тем не менее, согласно (XII.88), сильное скалярное взаимодействие будет увеличивать ${H'_L}^2$ и уменьшать максимальную величину поперечной намагниченности, определяемую формулой (XII.89). Связь между сигналом быстрого прохождения и шириной линии оказывается менее простой, чем это следует из модели неоднородного поля.

Рассмотрим теперь образец, содержащий два сорта спинов $\mathbf{I}_k$ и $\mathbf{S}_{k'}$ с ларморовскими частотами $\omega_I = -\gamma_I H_0$ и $\omega_S = -\gamma_S H_0$. Предположим, что между спинами $\mathbf{I}$ существуют скалярные $\widetilde{A}^I_{jk}(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k)$ и тензорные

$$\widetilde{B}^I_{jk}\left[(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k) - 3\,\frac{(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{I}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r^2_{jk}}\right]$$

взаимодействия. Если косвенные взаимодействия отсутствуют, то

$$\widetilde{A}^I_{jk} = 0, \qquad \widetilde{B}^I_{jk} = \frac{\gamma_I^2\hbar^2}{r^3_{jk}}.$$

Для взаимодействия между спинами S, а также для взаимодействий между спинами I и спинами S вводятся аналогичные коэффициенты, которые обозначаются соответственно через $\widetilde{A}^S_{j'k'}$, $\widetilde{B}^S_{j'k'}$ и $\widetilde{A}^{IS}_{jk'}$, $\widetilde{B}^{IS}_{jk'}$. Если система спинов находится во вращающемся поле $\mathbf{H}_1$ частоты ω, близкой к ω_I, то полный гамильтониан может быть записан в виде суммы энергии зеемановского взаимодействия для каждой системы спинов с внешним полем и энергии различных спин-спиновых взаимодействий. Если преобразовать $\mathscr{H}$ с помощью соотношения

$$\exp\{i(\omega I_z + \omega S_z)t\}\mathscr{H}\exp\{-i(\omega I_z + \omega S_z)t\}$$

и, как показано выше, отбросить из преобразованного выражения для спин-спинового взаимодействия зависящие от времени члены, то мы получим эффективный, независящий от времени гамильтониан

$$\hbar\mathscr{H}^* = \hbar(Z^*_S + Z^*_I + \mathscr{H}'_{ss}), \tag{XII.93}$$

где

$$\hbar Z_S^* = -\gamma_S \hbar\big(\mathbf{S}\cdot\mathbf{H}_e^S\big), \qquad \hbar Z_I^* = -\gamma_I \hbar\big(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_e^I\big),$$
$$\hbar\mathscr{H}'_{ss} = \sum_{k>j}\big[A_{jk}^I(\mathbf{I}_j\cdot\mathbf{I}_k) + B_{jk}^I I_{jz}I_{kz}\big] + \sum_{j,\,k'} C_{jk'}^{IS} I_{jz} S_{k'z} +$$
$$+ \sum_{k'>j'}\big[A_{j'k'}^S(\mathbf{S}_{j'}\cdot\mathbf{S}_{k'}) + B_{j'k'}^S S_{j'z}S_{k'z}\big],$$

а коэффициенты A, B и C связаны с $\widetilde{A}$ и $\widetilde{B}$ соотношениями

$$A_{jk}^I = \widetilde{A}_{jk}^I + \frac{1}{2}\,\widetilde{B}_{jk}^I\big(3\cos^2\theta_{jk} - 1\big),$$
$$B_{jk}^I = -\frac{3}{2}\,\widetilde{B}_{jk}^I\big(3\cos^2\theta_{jk} - 1\big). \qquad \text{(XII.94)}$$

Аналогичные соотношения существуют для $A_{j'k'}^S$ и $B_{j'k'}^S$. Кроме того,

$$C_{jk'}^{IS} = \widetilde{A}_{jk'}^{IS} + \big(1 - 3\cos^2\theta_{jk'}\big)\widetilde{B}_{jk'}^{IS}. \qquad \text{(XII.94a)}$$

Эффективные поля $\mathbf{H}_e^I$ и $\mathbf{H}_e^S$ даются выражениями

$$\mathbf{H}_e^I = \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma_I}\right)\mathbf{k} + H_1\mathbf{i},$$
$$\mathbf{H}_e^S = \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma_S}\right)\mathbf{k} + H_1\mathbf{i}. \qquad \text{(XII.95)}$$

Поскольку частота внешнего поля ω близка к $\omega_I = -\gamma_I H_0$ и, таким образом, значительно отличается от $\omega_S = -\gamma_S H_0$, z-составляющая $(H_0 + \omega/\gamma_S)$ эффективного поля $\mathbf{H}_e^S$, которая не является резонансной для спинов S, значительно больше поперечной составляющей этого поля H_1. Поэтому последней можно свободно пренебречь и написать первый член (XII.93) в виде

$$\hbar Z_S^* = -\gamma_S \hbar\big(\mathbf{S}\cdot\mathbf{H}_e^S\big) \approx -\gamma_S \hbar S_z\left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma_S}\right). \qquad \text{(XII.96)}$$

Этот член коммутирует со всеми другими членами в (XII.93), откуда ясно, что обмен энергией между этим членом и всеми другими происходить не может. С другой стороны, эффективный зеемановский гамильтониан

$$\hbar Z_I^* = -\gamma_I \hbar\big(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_e^I\big)$$

спина I не коммутирует с другими членами в (XII.93) (если только $H_0 + \omega/\gamma_I = (\omega - \omega_0)/\gamma_I$ ненамного превышает H_1, так что $\mathbf{H}_e^I$ практически также направлено вдоль Oz). Поэтому можно ввести спиновую температуру для всех степеней свободы $\mathscr{H}^*$, за исключением тех, которые соответствуют первому члену $Z_S^* \approx -\gamma_S S_z(H_0 + \omega/\gamma_S)$. Такое положение аналогично встречающемуся в гипотетическом эксперименте с двумя системами спинов $\mathbf{S}$ и $\mathbf{I}$, взаимодействующими друг с другом, причём спины $\mathbf{I}$ находятся в слабом поле, в то время как спины $\mathbf{S}$ — в сильном поле.

Если спины S отсутствуют, то в результатах, полученных в случае быстрого прохождения по отношению к спинам I, ничего не изменится, за исключением величины ${H'_L}^2$, которая теперь будет иметь вид

$${H'_L}^2 = \frac{\mathrm{Sp}\big\{{\mathscr{H}'_{ss}}^2\big\}}{\mathrm{Sp}\big\{\gamma_I^2 I_z^2\big\}}, \qquad \text{(XII.97)}$$

где $\mathscr{H}'_{ss}$ определяется выражением (XII.93).

В результате прямого, но довольно громоздкого вычисления шпуров для случая двух сортов спинов получаем

$$\begin{aligned} H_L'^2 = \frac{1}{3}\overline{(\Delta H^2)}_{II} + \frac{1}{3}\frac{f_S}{f_I}\overline{(\Delta H^2)}_{SS} + \overline{(\Delta H^2)}_{IS} + \\ + \frac{I(I+1)}{f_I N \hbar^2 \gamma_I^2}\left(\sum_{j\neq k} \widetilde{A}_{jk}^{I\,2} + \sum_{j'\neq k'} \widetilde{A}_{j'k'}^{S\,2}\right). \end{aligned} \quad \text{(XII.98)}$$

Здесь N — общее число всех спинов, $f_I N$ и $f_S N$ — числа спинов I и S соответственно, $\overline{(\Delta H^2)}_{II}$ — вклад во второй момент резонансной линии спинов I от самих спинов I, $\overline{(\Delta H^2)}_{IS}$ — вклад в этот момент от спинов S и $\overline{(\Delta H^2)}_{SS}$ — вклад во второй момент резонансной линии спинов S от спинов S. Характерная особенность выражения (XII.98) состоит в появлении члена $1/3(f_S/f_I)\overline{(\Delta H^2)}_{SS}$. Если число спинов I значительно меньше числа спинов S, то f_S/f_I и $H_L'^2$ становятся очень большими, а сигнал, пропорциональный величине $M_0 H_1/(H_1^2 + H_L'^2)$,— очень малым.

Качественно согласующиеся с (XII.98) результаты были получены при быстром прохождении в LiF. Отношение равновесных намагниченностей Li^7 и Li^6 благодаря малой концентрации последнего изотопа (а также вследствие меньшей величины магнитного момента) равно 160. В радиочастотном поле 0,5 *эрстед* сигналы от Li^7 при почти обратимых быстрых прохождениях наблюдались с отношением сигнал – шум порядка нескольких сотен. Наблюдались также сигналы от Li^6 с отношением сигнал – шум в несколько единиц, что качественно согласуется с отношением их статических намагниченностей, равным 160 (см. фиг. 62, стр. 361). Однако эти прохождения были необратимы, и при прохождении поля через резонанс в обратном направлении сигнал от Li^6 не наблюдался. С другой стороны, если проходить через резонанс очень медленно, пытаясь получить обратимое прохождение, то сигнал не наблюдается вообще. Эти результаты согласуются с предположением о том, что для обратимого прохождения отношение величины сигналов от Li^7 и Li^6 равно

$$\frac{S(7)}{S(6)} \approx \frac{M_0(7)}{M_0(6)}\,\frac{H_L'(6)}{H_L'(7)}.$$

Поскольку, согласно (XII.98), $H_L'(6) \gg H_L'(7)$, то последнее отношение согласуется с тем, что сигнал от Li^6 для обратимого прохождения лежит ниже уровня шумов. Если резонанс проходится очень быстро, то эффективное зеемановское взаимодействие $Z^*(\mathrm{Li}^6)$ не успевает прийти в равновесие со спин-спиновыми взаимодействиями. Тогда поперечная намагниченность оказывается соответственно большей и сигнал можно обнаружить, однако при этом теряется обратимость при прохождении.

При попытке прохождения через резонанс сигнал не удаётся обнаружить не только при обратимом прохождении, но и при очень медленном прохождении резонанса в одну сторону с последующим быстрым прохождением в другую. Кратко обсудим это обстоятельство. Можно надеяться, что в будущем будут выполнены более точные эксперименты, которые дадут возможность проверить излагаемую часть теории.

Динамические задачи, связанные с быстрым прохождением, например скорость установления теплового равновесия между эффективным зеемановским взаимодействием и спин-спиновыми взаимодействиями и допустимая скорость изменения dH_0/dt постоянного поля, аналогичны задачам, которые встречались при рассмотрении процесса изэнтропического размагничивания в гл. V. Ввиду их сложности и недостатка экспериментальных данных мы сделаем только несколько кратких замечаний.

Ясно, что между Z^* и $\mathscr{H}'_{ss}$ будет происходить обмен энергией, если только эти операторы не коммутируют, и для рассматриваемой задачи (а также для дальнейшего обсуждения) полезно переписать гамильтониан $\mathscr{H}^* = Z^* + \mathscr{H}'_{ss}$ таким образом, чтобы явно выделить часть $\mathscr{H}'_{ss}$, которая не коммутирует с Z^*. Введём (рассматривая для простоты один сорт спинов) составляющие I_Z, I_X и I_Y момента количества движения соответственно вдоль эффективного поля и под прямым углом к нему. Обозначим

$$I_{\pm} = I_X \pm i I_Y.$$

Можно, например, положить

$$\begin{aligned} I_Z &= I_z \cos\Theta + I_x \sin\Theta, \\ I_X &= -I_z \sin\Theta + I_x \cos\Theta, \\ I_Y &= I_y. \end{aligned} \tag{XII.99}$$

После несложных алгебраических преобразований получим

$$\begin{gathered} \hbar\mathscr{H}^* = -\gamma\hbar H_e I_Z + \sum_{k>j} \Big\{ A_{jk\rho}(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k) + B_{jk\rho} I_{jZ} I_{kZ} + \\ + D_{jk\rho}(I_{j+}I_{k+} + I_{j-}I_{k-}) + E_{jk\rho}\big[(I_{j+} + I_{j-})I_{kZ} + I_{jZ}(I_{k+} + I_{k-})\big]\Big\}, \end{gathered} \tag{XII.100}$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} A_{jk\rho} &= \widetilde{A}_{jk} + \frac{1}{2}\big(3\cos^2\Theta - 1\big)\big(A_{jk} - \widetilde{A}_{jk}\big), \\ B_{jk\rho} &= \frac{1}{2}\big(3\cos^2\Theta - 1\big) B_{jk}, \\ D_{jk\rho} &= \frac{1}{4}\sin^2\Theta\, B_{jk}, \\ E_{jk\rho} &= \frac{1}{2}\sin\Theta\cos\Theta\, B_{jk}. \end{aligned} \tag{XII.101}$$

Здесь $\widetilde{A}_{jk}$ и $\widetilde{B}_{jk}$ — коэффициенты, входящие в гамильтониан (XII.84), а A_{jk} и B_{jk} связаны с ними при помощи (XII.86). Вдали от резонанса угол Θ мал, и поэтому в выражении (XII.100) остаются члены D и E, которые не коммутируют с I_z и ответственны за тепловое смешивание; член D пропорционален Θ^2 и, следовательно, меньше члена E, который пропорционален только Θ.

Предположим сначала, что $H_1 \ll H'_L$. Для приближённых вычислений можно считать, что матричные элементы A и B в (XII.101) имеют порядок $\gamma\hbar H'_L$, а матричные элементы E — порядок $\Theta\gamma\hbar H'_L$. Область теплового смешивания соответствует величине H_e, сравнимой с H'_L; в этом случае Θ имеет порядок H_1/H'_L. Наконец, ширина линии для переходов, индуцированных возмущением E, также порядка $\gamma\hbar H'_L$. Обратная величина постоянной времени τ переноса энергии между $\hbar Z^*$ и $\hbar\mathscr{H}'_{ss}$ по порядку величины равна

$$\frac{1}{\tau} \sim \frac{1}{\hbar} E^2 \frac{1}{\hbar\gamma H'_L} \approx \left(\frac{H_1}{H'_L}\right)^2 \gamma^2 {H'_L}^2 \frac{1}{\gamma H'_L} \approx \frac{\gamma H_1^2}{H'_L}. \tag{XII.102}$$

Обратимость явления требует, чтобы относительное изменение H_e, близкого к H'_L, было бы мало в течение времени τ, т. е. чтобы

$$\tau \frac{dH_0}{dt}\frac{1}{H'_L} \ll 1, \qquad \frac{dH_0}{dt} \ll \frac{H'_L}{\tau} \qquad \text{или} \qquad \frac{dH_0}{dt} \ll \gamma H_1^2. \tag{XII.103}$$

Условия (XII.103) совпадают с такими же условиями для свободных спинов. Поскольку должно выполняться также неравенство $H_1 \gg H'_L$, то естественно ожидать, что условия (XII.103) будут справедливы для всех значений H_1/H'_L.

В некоторых частных случаях приведённые выше рассуждения могут оказаться полностью несостоятельными. Так, например, для Li^6 в LiF недиагональные матричные элементы, связывающие $Z^*(\mathrm{Li}^6)$ со спин-спиновыми взаимодействиями, будут на один или два порядка меньше H'_L, которое в этом случае имеет порядок 200 *эрстед*, а время смешивания τ получается на несколько порядков больше. Такие результаты согласуются с невозможностью обратимого прохождения для Li^6 в LiF даже без сигнала (см. выше).

§ 7. СПИНОВАЯ ТЕМПЕРАТУРА ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ. СТАЦИОНАРНЫЕ РЕШЕНИЯ

Для вычисления стационарного значения ядерной намагниченности необходимо ввести в рассмотрение взаимодействие системы спинов с решёткой. Будем считать,что это взаимодействие слабое по сравнению с взаимодействиями внутри спиновой системы. Точнее, будем предполагать, что взаимодействия внутри системы спинов достаточно сильные, чтобы в пределах спиновой системы во вращающейся системе координат установилась определённая температура, и что спин-решёточное взаимодействие медленно её изменяет до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. Аналогичный подход был уже использован в гл. IX для вычисления времени спин-решёточной релаксации в слабых полях. Однако между этими двумя задачами существует важное различие. В лабораторной системе координат в отсутствие радиочастотных полей спины и решётка представляют собой две обычные термодинамические системы, и ясно, что равновесие между ними установится, когда их температуры будут равны. В рассматриваемом же случае такой простой вывод сделать нельзя, поскольку температуры спинов и решётки определяются в двух различных системах координат и существует опасность совершить ошибку. По этой причине сначала получим результат исходя из общей теории спин-решёточной релаксации, развитой в разделе А, а затем попытаемся его же получить с помощью более простых предпосылок.

Если предположить для простоты, что существует только один сорт спинов, то гамильтониан системы спинов принимает вид

$$\hbar E(t) = \hbar\left[\omega_0 I_z + \omega_1 (I_x \cos\omega t + I_y \sin\omega t) + \mathscr{H}_{ss}\right], \tag{XII.104}$$

где первый член значительно больше остальных. Согласно (XII.13а), скорость изменения матрицы плотности σ, которая теперь описывает всю спиновую систему в лабораторной системе координат, определяется уравнением

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i\left[E(t), \sigma\right] - \\ -\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \overline{\left[\mathscr{H}_1(t), \left[U(t-\tau,t)\mathscr{H}_1(t-\tau)U^{-1}(t-\tau,t), \sigma + \frac{\hbar}{AkT_L}\widetilde{E}(t-\tau,t)\right]\right]}\, d\tau, \tag{XII.105}$$

где $U(t-\tau, t)$ определено выражением (XII.8а), $\widetilde{E}(t-\tau,t)$ — выражением (XII.12), а T_L — температура решётки.

Предположим, что время корреляции для спин-решёточного взаимодействия очень мало (сильное сужение), как было бы, например, в случае ядерной релаксации, обусловленной электронами проводимости в металлах. Уравнение (XII.105) существенно

упрощается, если учесть, что $U(t-\tau, t)$ можно заменить единицей, $\widetilde{E}(t-\tau, t)$ — на $E(t-\tau) \approx \mathscr{H}_0$, а интеграл — простым произведением. В результате получим

$$\frac{d\sigma}{dt} \approx -i\big[E(t), \sigma\big] - \tau_c \overline{\left[\mathscr{H}_1(t), \left[\mathscr{H}_1(t), \sigma + \frac{\hbar\omega_0 I_z}{AkT_L}\right]\right]}. \tag{XII.106}$$

Переходя к вращающейся системе координат, т. е. вводя

$$\widetilde{\sigma} = e^{i\omega I_z t}\sigma e^{-i\omega I_z t}, \qquad \widetilde{\mathscr{H}_1}(t) = e^{i\omega I_z t}\mathscr{H}_1(t)e^{-i\omega I_z t},$$

найдём

$$\frac{d\widetilde{\sigma}}{dt} \approx -i\big[\mathscr{H}^*, \widetilde{\sigma}\big] - \tau_c \overline{\left[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \left[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \widetilde{\sigma} + \frac{\hbar\omega_0 I_z}{AkT_L}\right]\right]}. \tag{XII.107}$$

Здесь $\mathscr{H}^*$ — эффективный гамильтониан во вращающейся системе координат, определяемый выражением (XII.86).

Предположим теперь, что $\widetilde{\sigma}$ — больцмановская матрица $\widetilde{\sigma}_B$ во вращающейся системе координат

$$\widetilde{\sigma} \sim \exp\left(-\frac{\hbar\mathscr{H}}{kT_S}\right) \qquad \text{или} \qquad \widetilde{\sigma} \approx \frac{1}{A}\left(1 - \frac{\hbar\mathscr{H}}{kT_S}\right).$$

Тогда первый коммутатор (XII.107) обращается в нуль, и если ввести обозначения

$$\frac{\hbar}{AkT_S} = \beta_S, \qquad \frac{\hbar}{AkT_L} = \beta_L,$$

то уравнение (XII.107) можно переписать в виде

$$\mathscr{H}^* \frac{d\beta_S}{dt} = -\tau_c \overline{\left[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \left[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \mathscr{H}^*\beta_S - \omega_0 I_z \beta_L\right]\right]}. \tag{XII.108}$$

Умножая обе части (XII.108) на $\mathscr{H}^*$ и беря шпур по спиновым переменным, получаем

$$\frac{d\beta_S}{dt} = \tau_c \frac{\mathrm{Sp}\,\overline{\left[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \mathscr{H}^*\right]\left[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \mathscr{H}^*\beta_S - \omega_0 I_z \beta_L\right]}}{\mathrm{Sp}\big\{\mathscr{H}^{*2}\big\}}. \tag{XII.109}$$

Последнее уравнение имеет некоторое сходство с уравнением (IX.17). Приравнивая нулю (XII.109) для установившегося значения

$$\frac{\beta_S}{\beta_L} = \frac{T_L}{T_S},$$

найдём

$$\frac{\beta_S}{\beta_L} = \frac{\mathrm{Sp}\,\overline{\left[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \mathscr{H}^*\right]\left[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \omega_0 I_z\right]}}{\mathrm{Sp}\,\overline{\left[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \mathscr{H}^*\right]\left[\widetilde{\mathscr{H}_1}(t), \mathscr{H}^*\right]}}. \tag{XII.110}$$

Предположим, что механизм спин-решёточной релаксации может быть обусловлен взаимодействием ядерных спинов со случайным локальным полем типа $\mathscr{H}_1(t) = \sum(\mathbf{A}_p(t) \cdot \mathbf{I}_p)$, где случайные поля $\mathbf{A}_p$ и $\mathbf{A}_q$ в месте расположения двух разных спинов некогерентны. Учитывая, что

$$\mathscr{H}^* = Z^* + \mathscr{H}'_{ss} = -\gamma H_e(I_z\cos\Theta + I_x\sin\Theta) + \mathscr{H}'_{ss}$$

и выполняя простой расчёт, аналогичный приведённому в гл. IX для формулы (IX.19), получим

$$\frac{\beta_S}{\beta_L} = \frac{T_L}{T_S} = \frac{H_0 H_e \cos\Theta}{H_e^2 + 2{H'_L}^2}, \tag{XII.111}$$

где ${H'_L}^2$ определяется выражением (XII.87).

Множитель, равный двум, в знаменателе (XII.111) того же происхождения, что и в отношении времён ядерной релаксации в сильных и слабых полях; он имеет следующий простой смысл: относительная (логарифмическая) скорость релаксации для величины, которая является билинейной по отношению к спинам, например $\mathscr{H}'_{ss}$, в 2 раза больше, чем для величины, линейной относительно спинов, например зеемановского взаимодействия. В случае более сложных механизмов релаксации можно предполагать, что выражение (XII.111) будет приближённо справедливым, если в качестве знаменателя использовать величину $H_e^2 + \alpha {H'_L}^2$, где α — число порядка единицы.

Магнитный момент M_Z во вращающейся системе координат направлен вдоль эффективного поля и связан с равновесной намагниченностью $M_0 = \chi_0 H_0$ в отсутствие радиочастотного поля соотношением

$$M_Z = M_0 \frac{H_e}{H_0} \frac{\beta_S}{\beta_L} = \frac{M_0 \cos\Theta}{1 + 2{H'_L}^2/H_e^2}. \tag{XII.112}$$

Соотношение (XII.112) выражает закон Кюри в любой системе координат: лабораторной или вращающейся.

Следующее элементарное рассуждение приводит к формуле (XII.112) [3]. Предположим, что для каждого спина $\mathbf{I}_j$ взаимодействие с решёткой вызывает изменение его ожидаемого значения, определяемое уравнением

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{SL} \langle \mathbf{I}_j \rangle = -\frac{1}{T_1}\big(\langle \mathbf{I}_j - \mathbf{I}_0 \rangle\big). \tag{XII.113}$$

(Индекс SL обозначает, что изменение обусловлено спин-решёточным взаимодействием), где

$$\mathbf{I}_0 = \frac{\chi_0 \mathbf{H}_0}{\gamma\hbar N} = \frac{\mathbf{M}_0}{\gamma\hbar N} = \frac{\gamma\hbar I(I+1)\mathbf{H}_0}{3kT_L}.$$

Скорость изменения $\langle \mathbf{I}_j \rangle$, определяемую уравнением (XII.113), можно рассматривать как сумму скоростей двух процессов. Первый процесс и единственный, если температура решётки T_L бесконечна, заключается для каждого спина I_j в изменении за время δt его ожидаемого значения $\delta_R \langle \mathbf{I}_j \rangle = -(1/T_1)\langle \mathbf{I}_j \rangle \delta t$. В этом случае нет предпочтительного направления изменения (значок R обозначает случайное движение). Соответствующее изменение эффективной зеемановской энергии $\langle \hbar Z^* \rangle = -M_Z H_e$ определяется равенством

$$\delta_R \langle \hbar Z^* \rangle = \delta_R(-M_Z H_e) = \frac{M_Z H_e}{T_1}\,\delta t,$$

а изменение энергии эффективного спин-спинового взаимодействия — выражением

$$\delta_R \langle \hbar \mathscr{H}'_{ss} \rangle = -2\,\frac{\langle \hbar \mathscr{H}'_{ss} \rangle}{T_1}\,\delta t.$$

Множитель 2 объясняется билинейной зависимостью $\mathscr{H}'_{ss}$ от спинов.

Второй член в (XII.113) соответствует одному и тому же изменению

$$\delta_B \langle \mathbf{I}_j \rangle = \frac{\mathbf{I}_0}{T_1}\,\delta t$$

для всех спинов (значок B обозначает больцмановское распределение). Соответствующее изменение $-(\mathbf{M}\cdot\mathbf{H}_e) = -M_Z H_e$ равно $(-M_0 H_e \cos\Theta)/T_1$, поскольку $\mathbf{M}_0 = N\hbar\gamma\mathbf{I}_0$ составляет угол Θ с направлением эффективного поля $\mathbf{H}_e$. С другой стороны, изменение $\delta_B\langle\mathbf{I}_j\rangle$, одинаковое для всех спинов, оставляет $\langle\mathscr{H}'_{ss}\rangle$ неизменным. В этом можно убедиться из следующего рассуждения: энергия эффективного спин-спинового взаимодействия $\langle\mathscr{H}'_{ss}\rangle$ является суммой (или точнее полусуммой) зеемановских энергий каждого спина в локальном поле, созданном его соседями. Для разных спинов эти локальные поля имеют различную величину и направление. Однако для всех спинов их сумма равна нулю и одинаковое изменение $\delta_B\langle\mathbf{I}_j\rangle = (\mathbf{I}_0/T_1)\delta t$ не изменяет $\langle\mathscr{H}'_{ss}\rangle$.

Стационарное решение находится из условия $\delta_{SL}\langle\mathscr{H}^*\rangle = 0$ или

$$\frac{M_Z H_e}{T_1} - 2\,\frac{\langle\hbar\mathscr{H}'_{ss}\rangle}{T_1} - \frac{M_0 H_e\cos\Theta}{T_1} = 0 \tag{XII.114}$$

Отсюда, предполагая существование спиновой температуры, найдём

$$\frac{\langle\hbar\mathscr{H}'_{ss}\rangle}{-M_Z H_e} = \frac{\langle\mathscr{H}'_{ss}\rangle}{Z^*} = \frac{\mathrm{Sp}\{\widetilde{\sigma}_B\mathscr{H}'_{ss}\}}{\mathrm{Sp}\{\widetilde{\sigma}_B Z^*\}} = \frac{H_L'^2}{H_e^2}, \tag{XII.115}$$

а комбинируя (XII.114) и (XII.115), получим соотношение (XII.112).

Если в образце существует два сорта спинов, а именно «резонансные» спины I и «нерезонансные» спины S с временами релаксации T_1^I и T_1^S, то гамильтониан спин-спинового взаимодействия $\mathscr{H}'_{ss}$ будет содержать члены $\mathscr{H}'^{\,I}_{ss}$, $\mathscr{H}'^{\,S}_{ss}$ и $\mathscr{H}'^{\,IS}_{ss}$, представляющие взаимодействия между спинами I, спинами S и между спинами I и S. Вклад перечисленных членов в $(\partial/\partial t)_{SL}\langle\mathscr{H}'_{ss}\rangle$ соответственно равен

$$-\frac{2}{T_1^I}\langle\mathscr{H}'^{\,I}_{ss}\rangle, \qquad -\frac{2}{T_1^S}\langle\mathscr{H}'^{\,S}_{ss}\rangle, \qquad -\left(\frac{1}{T_1^I} + \frac{1}{T_1^S}\right)\langle\mathscr{H}'^{\,IS}_{ss}\rangle. \tag{XII.116}$$

Формула (XII.112) будет ещё справедливой при значении $H_L'^2$, определяемом формулой (XII.98), если два времени релаксации T_1^I и T_1^S равны. Если они различны, то, как следует из (XII.116), $H_L'^2$ в формуле (XII.112) следует заменить выражением

$$H_L''^2 = \mathrm{Sp}\left\{\left(\mathscr{H}'^{\,I}_{ss}\right)^2 + \frac{T_1^I}{T_1^S}\left(\mathscr{H}'^{\,S}_{ss}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{T_1^I}{T_1^S}\right)\left(\mathscr{H}'^{\,IS}_{ss}\right)^2\right\},$$

откуда, согласно (XII.98), получим

$$\begin{aligned} H_L''^2 = \frac{1}{3}\overline{(\Delta H^2)}_{II} &+ \frac{I(I+1)}{f_I N\hbar^2\gamma^2}\left(\sum_{j\neq k}\left(\widetilde{A}^I_{jk}\right)^2 + \frac{T_1^I}{T_1^S}\sum_{j'\neq k'}\left(\widetilde{A}^S_{j'k'}\right)^2\right) + \\ &+ \frac{1}{3}\frac{f_S}{f_I}\overline{(\Delta H^2)}_{SS}\frac{T_1^I}{T_1^S} + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{T_1^I}{T_1^S}\right)\overline{(\Delta H^2)}_{IS}. \end{aligned} \tag{XII.117}$$

Если $T_1^S < T_1^I$, то $H_L''^2$ из (XII.117) больше, чем $H_L'^2$ из (XII.98), и стационарная намагниченность получается меньшей.

Действительная часть радиочастотной восприимчивости χ' получается из (XII.112) сразу, поскольку

$$\chi' = \frac{M_x}{2H_1} = \frac{M_Z\sin\Theta}{2H_1} = \frac{-M_0\gamma(\omega_0 - \omega)}{2\left[(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2(H_1^2 + 2H_L'^2)\right]}, \tag{XII.118}$$

а её производная при резонансе равна

$$\left(\frac{\partial\chi'}{\partial H_0}\right)_{\omega=\omega_0} = \frac{M_0}{2(H_1^2 + 2H_L'^2)}. \tag{XII.119}$$

Предположение о том, что намагниченность направлена вдоль эффективного поля, приводит к равенству нулю мнимой части восприимчивости χ''. Однако это предположение верно лишь приближённо (оно тем более справедливо, чем больше время спин-решёточной релаксации T_1) и величина χ'' получается из (энергетического) соотношения

$$2\omega\chi'' H_1^2 = \frac{M - 0 - M_z}{T_1} H_0 = \frac{M_0 - 2H_1\chi' \operatorname{ctg}\Theta}{T_1} H_0 \tag{XII.120}$$

равной

$$\chi'' = \frac{\gamma^2(H_1^2 + 2H_L'^2)M_0 H_0}{2\big[(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2(H_1^2 + 2H_L'^2)\big]T_1 H_1^2 \omega}. \tag{XII.121}$$

Соответствующая кривая имеет лоренцеву форму с шириной $\gamma\sqrt{H_1^2 + 2H_L'^2}$.

Примечательно, что при резонансе χ'' совпадает с асимптотическим значением $M_0/2\gamma T_1 H_1^2$, полученным из уравнений Блоха, если $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$; это объясняет относительный успех использования уравнений Блоха для описания насыщения сигнала поглощения в твёрдых телах.

С другой стороны, асимптотическое значение $\partial\chi'/\partial H_0$ при резонансе, полученное из уравнений Блоха, даётся выражением

$$\left(\frac{\partial\chi'}{\partial H_0}\right)_{\text{Б}} \to \frac{M_0}{2H_1^2}\,\frac{T_2}{T_1}.$$

В пределе для очень сильного поля H_1 эта величина меньше, чем полученная в (XII.119), на множитель порядка T_2/T_1, т. е. в большинстве твёрдых тел на несколько порядков. Приведённая выше теория справедлива только в случае, когда спин-решёточная релаксация может рассматриваться как малое возмущение движения спинов во вращающейся системе координат, т. е. в области, где H_1 много больше того уровня, при котором сигнал поглощения начинает насыщаться. Для величин H_1, меньших этих значений, но достаточно больших, чтобы вызвать заметное насыщение сигнала поглощения, в настоящее время никакой теории не существует.

Чтобы сравнить с экспериментом формулы (XII.119) и (XII.121) для $\partial\chi'/\partial H_0$ и χ'', читатель может обратиться к работе [3]. Согласие с экспериментом оказывается достаточно хорошим в противоположность теории, основанной на уравнениях Блоха. Особый интерес представляет возможность получения [с помощью (XII.88) для $H_L'^2$] из экспериментов, в которых достигается значительное насыщение, большей информации о скалярных спин-спиновых взаимодействиях $\widetilde{A}_{jk}$, чем это можно сделать из наблюдения сигнала поглощения в отсутствие насыщения. В этом случае скалярные взаимодействия не дают вклада во второй момент резонансной линии, и пока они ненамного больше дипольных взаимодействий, их влияние на форму линии поглощения проявляется сложным образом.

§ 8. СПИН-РЕШЁТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ

а. Релаксация в случае одного сорта спинов

В гл. IX уже отмечалось, что если систему спинов можно описывать с помощью спиновой температуры T_S, то время спин-решёточной релаксации однозначно определяется соотношением

$$\frac{d}{dt}\frac{1}{T_S} = -\frac{1}{T_1}\left[\frac{1}{T_S} - \left(\frac{1}{T_S}\right)_0\right]. \tag{XII.122}$$

Единственная особенность спиновой температуры, определённой во вращающейся системе координат, состоит в том, что её равновесное значение $(T_S)_0$ отличается от температуры решётки T_L, с которой она связана соотношением (XII.111).

Ожидаемое значение $\langle A\rangle$ любого оператора A с равным нулю шпуром пропорционально $\mathrm{Sp}\{(1 - \mathscr{H}^*/kT_S)A\} \sim 1/T_S$, и, таким образом, процесс возвращения к равновесной величине $\langle A\rangle_0$ описывается уравнением (XII.122) с той же постоянной времени. Последняя легко вычисляется при использовании тех же предположений, что и в § 7, а именно что ядерная релаксация вызывается случайными некоррелированными полями с очень малым временем корреляции. Используя исходное уравнение (XII.113), для образца, содержащего один сорт спинов, найдём

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{SL}\langle Z^*\rangle &= -\frac{1}{T_1}\big(\langle Z^*\rangle - \langle Z^*\rangle_0\big),\\ \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{SL}\langle \mathscr{H}'_{ss}\rangle &= -\frac{2}{T_1}\langle \mathscr{H}'_{ss}\rangle,\end{aligned} \tag{XII.123}$$

где T_1 — время спин-решёточной релаксации в сильном постоянном поле и в отсутствие радиочастотного поля. Складывая два уравнения (XII.123) и используя (XII.115)

$$\frac{\langle Z^*\rangle}{H_e^2} = \frac{\langle \mathscr{H}'_{ss}\rangle}{{H'_L}^2} = \frac{\langle \mathscr{H}^*\rangle}{H_e^2 + {H'_L}^2},$$

получаем

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{SL}\langle \mathscr{H}^*\rangle = -\frac{1}{T_1}\,\frac{H_e^2 + 2{H'_L}^2}{H_e^2 + {H'_L}^2}\big(\langle \mathscr{H}^*\rangle - \langle \mathscr{H}^*\rangle_0\big). \tag{XII.124}$$

Время релаксации во вращающейся системе координат (например, относящееся к намагниченности вдоль эффективного поля), которое будем обозначать через $T_{1\rho}$, связано с T_1 — временем спин-решёточной релаксации в сильном постоянном поле и нулевом радиочастотном поле — соотношением

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{T_1}\,\frac{H_e^2 + 2{H'_L}^2}{H_e^2 + {H'_L}^2}, \tag{XII.125}$$

которое сильно отличается от (IX.19), поскольку оно зависит от относительной величины H_e и H'_L. Значение $1/T_{1\rho}$ изменяется в пределах от $1/T_1$ до $2/T_1$.

Если H_1, а следовательно и H_e, становится заметно больше H'_L, то обмен энергиями между эффективным зеемановским взаимодействием Z^* и эффективным спин-спиновым взаимодействием $\mathscr{H}'_{ss}$ замедляется. Постоянная времени этого обмена τ,

иногда называемая временем перекрёстной релаксации, увеличивается пропорционально $\exp(\alpha H_e^2/H_L'^2)$, где α — множитель порядка единицы, и для величины $H_e^2 \gg H_L'^2$ становится много больше времени спин-решёточной релаксации T_1. Предположение о существовании единой температуры для подсистем с энергиями Z^* и $\mathcal{H}'_{ss}$ становится неверным, и процесс релаксации для обеих подсистем происходит независимо. Однако это не имеет существенного практического значения, поскольку в области, где Z^* и $\mathcal{H}'_{ss}$ не связаны, Z^* всегда является основной частью эффективного гамильтониана (см. гл. V). В этом случае время релаксации $T_{1\rho}$, найденное для $\langle Z^*\rangle$, просто равно T_1, что также следует из (XII.125) в пределе $H_e^2 \gg H_L'^2$. Никакого разрыва в зависимости $T_{1\rho}$ от H_1 при росте H_1 не наблюдается. В последующем будет показано, что положение может совершенно измениться, если образец содержит два сорта спинов.

Полученные результаты должны измениться, если предположение об очень малом времени корреляции τ_c для спин-решёточного взаимодействия несправедливо. Если τ_c настолько велико, что $|\omega_0\tau_c| = |\gamma H_0\tau_c|$ не мало (однако τ_c ещё достаточно мало, чтобы выполнялось условие $|\gamma H_1\tau_c| \ll 1$), то исходное уравнение (XII.113) должно быть заменено следующими:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{SL}\langle I_{jz}\rangle &= -\frac{1}{T_1z}\bigl(\langle I_{jz}\rangle - I_0\bigr),\\ \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{SL}\langle I_{jx}\rangle &= -\frac{1}{T_1x}\langle I_{jz}\rangle.\end{aligned} \qquad \text{(XII.126)}$$

В уравнения (XII.126) введены обозначения T_{1z} и T_{1x} вместо T_1 и T_2, чтобы избежать путаницы между T_{1x} и значительно меньшей постоянной T_2, которая не зависит от спин-решёточного взаимодействия.

Для простоты предположим, что $H_1 \gg H_L'$ и, следовательно, эффективные спин-спиновые и зеемановское взаимодействия не связаны друг с другом. Существование спиновой температуры для зеемановской подсистемы с энергией Z^* означает, что составляющая намагниченности, перпендикулярная эффективному полю $\mathbf{H}_e$, равна нулю

$$\langle I_X\rangle = -\langle I_z\rangle\sin\Theta + \langle I_x\rangle\cos\Theta = 0,$$

и, следовательно,

$$\langle I_z\rangle = \langle I_Z\rangle\cos\Theta, \qquad \langle I_x\rangle = \langle I_Z\rangle\sin\Theta. \qquad \text{(XII.127)}$$

Комбинируя (XII.126) и (XII.127), получаем

$$\frac{d}{dt}\langle M_Z\rangle = -\frac{1}{T_{1\rho}}\bigl(\langle M_Z\rangle - M_\rho\bigr), \qquad \text{(XII.128)}$$

где

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{\cos^2\Theta}{T_{1z}} + \frac{\sin^2\Theta}{T_{1x}}, \qquad M_\rho = M_0\,\frac{T_{1\rho}}{T_{1z}}\cos\Theta.$$

б. Релаксация в случае двух сортов спинов

Снова предположим, что время корреляции, соответствующее спин-решёточному взаимодействию, очень мало. Сначала рассмотрим случай, когда H_1 сравнимо с локальным полем, так что во вращающейся системе координат системе, описываемой эффективным гамильтонианом

$$\mathcal{H}^* = Z^* + \mathcal{H}'_{ss} = Z^* + \mathcal{H}'^{\,I}_{ss} + \mathcal{H}'^{\,S}_{ss} + \mathcal{H}'^{\,IS}_{ss}, \qquad \text{(XII.129)}$$

соответствует одна температура. Из уравнения

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{SL}\langle\mathscr{H}^*\rangle = -\frac{1}{T_1^I}\big(\langle Z^*\rangle - \langle Z^*\rangle_0\big) - \\ -\frac{2}{T_1^I}\big\langle{\mathscr{H}'_{ss}}^I\big\rangle - \frac{2}{T_1^S}\big\langle{\mathscr{H}'_{ss}}^S\big\rangle - \left(\frac{1}{T_1^I}+\frac{1}{T_1^S}\right)\big\langle{\mathscr{H}'_{ss}}^{IS}\big\rangle \tag{XII.130}$$

тем же путём, что и для случая одного сорта спинов, найдём

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{T_1^I}\,\frac{\mathrm{Sp}\Big\{(Z^*)^2 + 2\big({\mathscr{H}'_{ss}}^I\big)^2 + 2\big(T_1^I/T_1^S\big)\big({\mathscr{H}'_{ss}}^S\big)^2 + \big(1+T_1^I/T_1^S\big)\big({\mathscr{H}'_{ss}}^{IS}\big)^2\Big\}}{\mathrm{Sp}\big\{(\mathscr{H}^*)^2\big\}} = \\ = \frac{1}{T_1^I}\,\frac{H_e^2 + 2H_L''^2}{H_e^2 + {H'_L}^2}, \tag{XII.131}$$

где

$${H'_L}^2 = \frac{\mathrm{Sp}\big\{{\mathscr{H}'_{ss}}^2\big\}}{\mathrm{Sp}\big\{\gamma^2 I_Z^2\big\}},\quad H_L''^2 = \frac{\mathrm{Sp}\Big\{\big({\mathscr{H}'_{ss}}^I\big)^2 + \big(T_1^I/T_1^S\big)\big({\mathscr{H}'_{ss}}^S\big)^2 + {}^1\!/\!_2\big(1+T_1^I/T_1^S\big)\big({\mathscr{H}'_{ss}}^{IS}\big)^2\Big\}}{\mathrm{Sp}\big\{\gamma^2 I_Z^2\big\}} \tag{XII.132}$$

определяются соответственно выражениями (XII.98) и (XII.117).

Если $T_1^S < T_1^I$, то $H_L''^2 > {H'_L}^2$ и, согласно (XII.131) и (XII.125), время релаксации $T_{1\rho}$ будет меньше, чем в случае одного сорта спинов. Физическая причина уменьшения $T_{1\rho}$ понятна: спины S сильно связаны с решёткой и поскольку в то же время во вращающейся системе координат они сильно связаны со спинами I, то намагниченность спинов I также сильно связана с решёткой. В предельном случае, когда $T_1^S \ll T_1^I$ и, следовательно, $H_L''^2 \gg {H'_L}^2$, из (XII.131) находим

$$\frac{1}{T_{1\rho}} \approx \frac{1}{T_1^S}\,\frac{\mathrm{Sp}\Big\{2\big({\mathscr{H}'_{ss}}^S\big)^2 + \big({\mathscr{H}'_{ss}}^{IS}\big)^2\Big\} + \big(T_1^S/T_1^I\big)\,\mathrm{Sp}\big\{(Z^*)^2\big\}}{\mathrm{Sp}\big\{(\mathscr{H}^*)^2\big\}} \tag{XII.133}$$

или, используя (XII.117) и (XII.132),

$$\frac{1}{T_{1\rho}} \approx \frac{1}{T_1^S}\,\frac{2H_L'''^2 + \big(T_1^S/T_1^I\big)H_e^2}{{H'_L}^2 + H_e^2}, \tag{XII.134}$$

где

$$H_L'''^2 = \frac{1}{3}\,\frac{f_S}{f_I}\,\overline{(\Delta H^2)}_{SS} + \frac{1}{2}\,\overline{(\Delta H^2)}_{IS} + \frac{I(I+1)}{f_I N\hbar^2\gamma^2}\sum_{j'\neq k'}\big(\widetilde{A}^S_{j'k'}\big)^2, \tag{XII.135}$$

а ${H'_L}^2$ определяется (XII.98). До тех пор пока концентрация f_S спинов S или их магнитные моменты $\gamma_S\hbar S$ очень малы, $1/T_{1\rho}$ сравнимо с $1/T_1^S$.

Если радиочастотное поле H_1 увеличивается до значений, в несколько раз превышающих напряжённость локального поля, то время перекрёстной релаксации, характеризующее скорость передачи энергии между Z^* и $\mathscr{H}'_{ss}$, которое увеличивается пропорционально $\exp(\alpha H_e^2/{H'_L}^2)$, становится очень большим и предположение об общей спиновой температуре для подсистем с энергиями Z^* и $\mathscr{H}'_{ss}$ становится неверным. Время релаксации $T_{1\rho}$ для спинов I становится просто равным T_1^I которое значительно больше значения, полученного из формулы (XII.134).

Интересное исследование поведения системы, содержащей два сорта спинов, в сильном вращающемся поле выполнено на монокристалле CsBr, в котором ядерные спины цезия можно рассматривать как спины I, а брома — как спины S [11]. Время релаксации T_1^I цезия вследствие аномальной малости его квадрупольного момента равно $(T_1)_{\mathrm{Cs}} \approx 10^3$ *сек*, тогда как $T_1^S = (T_1)_{\mathrm{Br}} \approx 0{,}1$ *сек*. Изучалось затухание ядерной намагниченности $M_\rho(\mathrm{Cs}^{133})$ вдоль сильного радиочастотного поля, вращающегося с частотой $\omega \approx \omega^I = \omega(\mathrm{Cs})$ для разных значений H_1. Прежде чем описывать результаты эксперимента, рассмотрим кратко, какой характер должно бы иметь это затухание с точки зрения изложенной выше теории.

Для очень малых значений H_1 затухание должно быть по существу таким же, как и для случая свободной прецессии, и происходить за время порядка T_2, т. е. в течение нескольких миллисекунд. Когда H_1 увеличивается, картина существенно усложняется и не существует теории, с помощью которой она могла бы быть описана. Для значений H_1, значительно больших, чем те, при которых сигнал поглощения начинает насыщаться, но всё ещё меньших локального поля, предположение о существовании спиновой температуры для системы, описываемой эффективным гамильтонианом $\mathscr{H}^*$, становится справедливым. В этом случае затухание M_ρ обусловлено спин-решёточными взаимодействиями. Оно должно быть экспоненциальным и описываться в соответствии с (XII.133) постоянной времени $T_{1\rho}$, сравнимой с T_1^S, т. е. в рассматриваемом случае порядка 0,1 *сек*. При дальнейшем увеличении H_1 это поведение затухания должно сохраняться до тех пор, пока H_1 не станет значительно больше локального поля, а время перекрёстной релаксации τ, соответствующее обмену энергии между Z^* и $\mathscr{H}'_{ss}$, не станет больше T_1^S. После этого скорость затухания должна уменьшаться очень быстро (как $\exp\{-\alpha H_1^2/H_L'^2\}$) вплоть до очень малой величины $1/T_1^I$ и затем оставаться постоянной.

Исследования в работе [11] были выполнены при больших H_1, когда тепловой контакт между Z^* и $\mathscr{H}'_{ss}$ нарушается. Неожиданно оказалось, что в широком интервале значений H_1, например от 3 до 20 *эрстед*, измеренные значения $T_{1\rho}$ были почти пропорциональны H_1^2. Абсолютная величина $T_{1\rho}$, зависящая от ориентации поля относительно кристалла, оказалась равной, например, 1 *мин* (т. е. значительно меньше T_1^I) для $H_1 = 11$ *эрстед*, когда H_0 было параллельно оси [111] кристалла и в 1,52 раза больше для направления [100].

Эти замечательные результаты объясняются следующим образом. В области применявшихся значений H_1 связь спинов S с решёткой сильнее их связи со спинами I. Поэтому разумно рассматривать спины S как часть решётки, а их взаимодействие со спинами I — как часть гамильтониана $\mathscr{H}_1$, описывающего связь спинов I с решёткой. Аналогичный подход уже неоднократно использовался, в частности, при изучении механизма ядерной релаксации, обусловленного парамагнитными примесями, когда действующее на ядра поле электронов рассматривалось как случайное поле со временем корреляции, равным времени релаксации электронов. В отсутствие вращающегося поля H_1 релаксационные переворачивания спинов S практически не приводят к релаксации спинов I, так как обратная величина времени релаксации $1/T_1^S$, равная обратной величине времени корреляции для поля, действующего на спины I, пренебрежимо мала по сравнению с их ларморовской частотой. С другой стороны, если для изучения затухания намагниченности спинов I вдоль H_1 перейти во вращающуюся систему координат, то соответствующая частота $\omega_1^I = -\gamma_I H_1$ оказывается на три порядка меньше; это делает релаксационный механизм в 10^6 раз более эффективным, чем в лабораторной системе координат.

Чтобы вычислить время релаксации, связанное с описанным выше процессом,

необходимо иметь в виду, что в выражении для взаимодействия между спинами I и S [см. (XII.93)], а именно $\sum_{j,k'} C_{jk'}^{IS} I_{jz} S_{k'z}$, направлением квантования спинов I является направление OZ эффективного поля, которое составляет угол Θ с Oz. Поэтому I_z заменяется на

$$I_Z \cos\Theta + I_X \sin\Theta = I_Z \cos\Theta + \frac{1}{2}(I_+ + I_-)\sin\Theta.$$

Часть IS-взаимодействия, которая ответственна за релаксацию спинов I, может быть записана в виде

$$\hbar\mathscr{H}_1 = \frac{1}{2}\sin\Theta \sum_{j,k'} C_{jk'}^{IS} S_{k'z}(I_{j+} + I_{j-}), \qquad \text{(XII.136)}$$

где $C_{jk'}^{IS}$ определяется выражением (XII.94). Если принять, что для каждого спина S функция корреляции равна

$$\overline{S_{k'z}(t)S_{k'z}(t+\tau)} = \frac{1}{3}\,S(S+1)\exp\left(-\frac{\tau}{T_1^S}\right)$$

и соответствующая спектральная плотность определяется выражением

$$\frac{1}{3}\,S(S+1)\frac{2T_1^S}{1+\omega^2\left(T_1^S\right)^2},$$

то время релаксации спинов I, обусловленное взаимодействием (XII.136), даётся обычной формулой

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{2}{\hbar^2}\,\frac{\sin^2\Theta}{4}\,\frac{2T_1^S}{1+\omega_e^2\left(T_1^S\right)^2}\,\frac{S(S+1)}{3}\sum_{k'}\left(C_{jk'}^{IS}\right)^2. \qquad \text{(XII.137)}$$

Здесь $\omega_e = -\gamma_I H_e = -\gamma_I H_1/\sin\Theta$. Поскольку $\omega_e T_1^S \gg 1$, выражение (XII.137) можно переписать в виде

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{\hbar^2}\sin^4\Theta\,\frac{S(S+1)}{3}\,\frac{1}{\gamma_I^2 H_1^2 T_1^S}\sum_{k'}\left(C_{jk'}^{IS}\right)^2 \qquad \text{(XII.138)}$$

или

$$T_{1\rho} = T_1^S\,\frac{1}{\sin^4\Theta}\,\frac{H_1^2}{\overline{\left(\Delta H^2\right)}_{IS}}, \qquad \text{(XII.139)}$$

где

$$\overline{\left(\Delta H^2\right)}_{IS} = \frac{S(S+1)}{3\gamma_I^2}\sum_{k'}\left(C_{jk'}^{IS}\right)^2$$

представляет собой вклад во второй момент резонансной линии спинов S, обусловленный взаимодействиями со спинами I. Из (XII.139) следует, что $T_{1\rho}$ пропорционально H_1^2. Измерение $T_{1\rho}$ при различных ориентациях кристалла показывает, что одни диполь-дипольные взаимодействия не могут обеспечить наблюдаемые значения $T_{1\rho}$ и что необходимо предположить также существование косвенных скалярных и псевдодипольных взаимодействий между цезием и бромом.

Действительно, измерение $T_{1\rho}$, позволяющее определить только $\overline{\left(\Delta H^2\right)}_{IS}$, даёт более точные значения для постоянных косвенных взаимодействий $\widetilde{A}_{jk'}$ и $\widetilde{B}_{jk'}$ —

$\gamma_I\gamma_S\hbar^2/r^3_{jk'}$, чем можно получить из измерений второго момента, ибо в последнем случае существуют одновременно вклады, обусловленные взаимодействиями $I-S$ и $I-I$.

В бромиде цезия было обнаружено другое явление, также связанное с тем, что спины S имеют значительно меньшее время релаксации, чем спины I. Это явление динамической поляризации спинов цезия вдоль эффективного поля [11]. Сильное радиочастотное поле, действующее на ядра цезия, соответствует точному резонансу. После того как намагниченность ядер цезия достигала установившегося значения вдоль H_1, которое вначале было равно нулю, прикладывалось радиочастотное поле H_1' частоты $\omega = \omega_S \pm \omega_1^I$, близкой к ларморовской частоте ядер брома ω_S ($\omega_1^I = -\gamma_I H_1$ — ларморовская частота спинов I в поле H_1). При достаточно сильном радиочастотном поле H_1 оказалось возможным в течение времени, значительно меньшего $T_{1\rho}$, создать ядерную намагниченность $\pm(\gamma_S/\gamma_I)M_0^I$ спинов I вдоль H_1. Этот эффект, названный в работе [11] «поперечным эффектом Оверхаузера» или «индукцией Оверхаузера», формально тождествен «солид-эффекту», рассмотренному в гл. IX, § 8. Описанная там теория предполагает наличие двух сортов спинов I и S с ларморовскими частотами ω_I и ω_S и значительно меньшее время релаксации для спинов S, чем для спинов I. Наконец, для существования запрещённых переходов $\Delta m_S = 1$, $\Delta m_I = \pm 1$ необходимо, чтобы гамильтониан спин-спинового взаимодействия содержал операторы $S_z I_+$. Было показано, что при этих условиях насыщение запрещённых переходов на частотах $\omega_S \pm \omega_I$ приводит для спинов I к поляризации $\langle I_Z\rangle$, равной или противоположной по знаку поляризации $\langle S_z\rangle$ спинов S с точностью до множителя $I(I+1)/S(S+1)$

$$\frac{\langle I_Z\rangle}{I(I+1)} = \frac{\langle S_Z\rangle}{S(S+1)}.$$

В рассмотренном случае все эти условия выполняются; то обстоятельство, что спины S поляризованы вдоль постоянного поля, а спины I — вдоль другого поля H_1 (также постоянного во вращающейся системе координат), несущественно.

§ 9. ДВУХЧАСТОТНЫЕ МЕТОДЫ

Рассмотрим основные особенности некоторых экспериментов, в которых используются две частоты, причём по крайней мере одно из внешних радиочастотных полей велико. Отличие таких экспериментов от экспериментов с динамической поляризацией, описанных в гл. IX, состоит в том, что в первых играет существенную роль когерентный характер движения спинов, подверженных действию сильного радиочастотного поля.

а. Насыщение во вращающейся системе координат

1. Насыщение во вращающейся системе координат в жидкости. Когда система ядерных спинов находится в сильном радиочастотном поле, стационарная прецессирующая намагниченность почти параллельна эффективному полю. Исключением является случай точного резонанса, когда она очень мала. Это утверждение справедливо для твёрдых тел в соответствии с предположением о существовании спиновой температуры во вращающейся системе координат; оно также справедливо и для жидкостей. При $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ и при отклонении от резонанса, определяемом соотношением $H_0 - H^* = H_1 \operatorname{ctg}\Theta$, стационарные решения уравнений Блоха, определяемые

формулами (III.15), могут быть переписаны в виде

$$\frac{\widetilde{M}_x}{M_0} \approx \frac{\operatorname{tg}\Theta}{1+(T_1/T_2)\operatorname{tg}^2\Theta},$$
$$\frac{\widetilde{M}_y}{M_0} \approx \frac{\operatorname{tg}^2\Theta}{\gamma H_1 T_2}\,\frac{1}{1+(T_1/T_2)\operatorname{tg}^2\Theta} \ll 1, \quad \text{если} \quad \gamma H_1 T_2 \gg 1, \tag{XII.140}$$
$$\frac{\widetilde{M}_z}{M_0} \approx \frac{1}{1+(T_1/T_2)\operatorname{tg}^2\Theta}.$$

Отсюда видно, что стационарная намагниченность $\mathbf{M}_\rho$, три составляющих которой во вращающейся системе координат определяются выражениями (XII.140), почти параллельна эффективному полю $\mathbf{H}_e$. Во вращающейся системе R намагниченность $\mathbf{M}_\rho$ представляется как равновесная постоянная намагниченность, направленная вдоль постоянного поля $\mathbf{H}_e$ и имеющая ларморовскую частоту $\omega_e = -\gamma H_e$.

Другое поле $\mathbf{H}_a$, вращающееся в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{H}_e$, с угловой частотой ω_a относительно системы координат R, будет сильно влиять на намагниченность и вызывать отклонение составляющей M_Z вдоль эффективного поля от её стационарной величины M_ρ, если ω_a близка к ω_e. Такое поле легко получить, прикладывая осциллирующее поле, параллельное постоянному полю $\mathbf{H}_0$. Тогда его можно разложить на два осциллирующих поля, одно из которых параллельно $\mathbf{H}_e$, а другое лежит в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{H}_e$. Второе поле можно разложить обычным путём на две вращающиеся составляющие. Если $\widetilde{H}_a$ — амплитуда осциллирующего поля, то интересующая нас вращающаяся составляющая имеет амплитуду $H_a = {}^1\!/\!{}_2\,\widetilde{H}_a \sin\Theta$.

Между таким резонансом во вращающейся системе координат и обычным резонансом можно установить следующее соответствие:

$$H_e \to H_0, \qquad M_\rho \to M_0, \qquad H_a \to H_1 \qquad M_\rho - M_Z \to M_0 - M_z.$$

Точно так же, как и в обычном резонансном эксперименте, когда насыщение вызывает отклонение продольной намагниченности от её равновесного значения M_0, при насыщении во вращающейся системе координат составляющая M_Z вдоль эффективного поля H_e отклоняется от её равновесной величины M_ρ.

Различие между обычным насыщением и насыщением во вращающейся системе координат состоит в способе обнаружения. В обычном резонансе поглощение радиочастотной энергии системой спинов детектируется непосредственно. При резонансе во вращающейся системе координат для достижимых на практике полей H_1 частота $\omega_e = -\gamma H_e$ попадает в звуковой диапазон и соответствующее поглощение энергии оказывается чрезвычайно малым. Наличие резонанса во вращающейся системе координат для $\omega_a = \omega_e$ определяется по изменению M_Z, которое вызывает изменение дисперсионного сигнала на высокой частоте $\omega = -\gamma H_0$. Аналогом такого рода детектирования в обычном резонансе было бы наблюдение изменения статической намагниченности, например путём соответствующих измерений восприимчивости, когда спиновый резонанс насыщается. Возможность соответствующего эксперимента обсуждалась в конце гл. I.

При точном резонансе намагниченность $M_\rho = 2\chi' H_1$ стремится к нулю. Однако её производная по H_0 максимальна и равна $M_0 T_2/H_1 T_1$. Если постоянное поле модулируется в обе стороны от резонансного значения $H^* = -\omega/\gamma$ при условиях медленного прохождения, т. е. с частотой $\Omega \ll 1/T_1$, $1/T_2$, γH_1, то для каждого значения $H_0 \neq H^*$ величина $M_\rho(H_0)$ квазистационарной намагниченности будет равна

$$M_\rho(H_0) \approx (H_0 - H^*)\frac{M_0 T_2}{H_1 T_1}. \tag{XII.141}$$

Поле $\mathbf{H}_a$ звуковой частоты

$$\omega_a = -\gamma H_1 \approx -\gamma\sqrt{(H_0 - H^*)^2 + H_1^2}$$

уменьшает $M_\rho(H_0)$ до величины $M_Z(H_0) < M_\rho(H_0)$, и поэтому сигнал производной дисперсии также будет уменьшаться. На этом принципе может быть основан метод измерения поля H_1 с целью его калибровки [3].

Если амплитуда поля звуковой частоты или амплитуда поля модуляции значительно меньше H_1, то кривая насыщения во вращающейся системе координат будет асимметричной, а её максимум будет сдвинут к значению $|\omega_a|$, большему, чем $|\gamma H_1|$. Когда H_a/H_1 не очень мало, эта асимметрия вызывается сдвигом Блоха–Зигерта (см. гл. II). Если к тому же отношение $|(H_0 - H^*)/H_1|$ не очень мало (поскольку в течение периода модуляции $H_e > H_1$), то оба эффекта будут квадратичны относительно $|H_a/H_1|$ или $|(H_0 - H^*)/H_1|$.

Более строгое количественное рассмотрение явления насыщения во вращающейся системе координат можно провести следующим образом. Во вращающейся системе координат в поле звуковой частоты $\mathbf{H}_a(t)$ с амплитудой H_a, вращающемся с частотой $\omega_a \approx \omega_e = -\gamma H_e$, уравнение движения намагниченности может быть записано в виде (для простоты принято $T_1 = T_2$)

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{M}}{dt} &= \Big[\gamma\mathbf{M}\times\big\{\mathbf{H}_e + \mathbf{H}_a(t)\big\}\Big] - \frac{\mathbf{M}-\mathbf{M}_0}{T_1} = \\ &= \Big[\gamma\mathbf{M}\times\big\{\mathbf{H}_e + \mathbf{H}_a(t)\big\}\Big] - \frac{\mathbf{M}-\mathbf{M}_\rho}{T_1} - \frac{\mathbf{M}_\rho-\mathbf{M}_0}{T_1}.\end{aligned} \tag{XII.142}$$

Поскольку $\mathbf{M}_\rho$ — решение уравнения $\gamma[\mathbf{M}_\rho \times \mathbf{H}_e] - (\mathbf{M}_\rho - \mathbf{M}_0)/T_1 = 0$, вектор $(\mathbf{M}_\rho - \mathbf{M}_0)/T_1$ перпендикулярен $\mathbf{H}_e$. Если записать уравнение (XII.142) в дважды вращающейся системе координат, которая вращается с частотой $\omega_a \approx \omega_e = -\gamma H_e$ вокруг вектора $\mathbf{H}_e$, почти параллельного $\mathbf{M}_\rho$, то получим

$$\begin{aligned}\frac{\partial\mathbf{M}}{\partial t} &= \left[\gamma\mathbf{M}\times\left\{\mathbf{H}_e\left(1 - \frac{\omega_a}{\omega_e}\right) + \mathbf{H}_a\right\}\right] - \frac{\mathbf{M}-\mathbf{M}_\rho}{T_1} + \\ &\quad + \text{Члены, зависящие от времени.}\end{aligned} \tag{XII.143}$$

Зависящие от времени члены появляются благодаря тому, что вектор $(\mathbf{M}_\rho - \mathbf{M}_0)/T_1$ *в дважды вращающейся* системе координат вращается с частотой ω_a. Если предположить, что влиянием этих членов можно пренебречь, то уравнение (XII.143) становится точным аналогом обычного уравнения Блоха в простой вращающейся системе, причём постоянным полем здесь служит поле $\mathbf{H}_e$, радиочастотным полем — поле $\mathbf{H}_a$, а намагниченность $\mathbf{M}$ релаксирует к равновесной постоянной намагниченности $\mathbf{M}_\rho$. Теперь рассмотрение резонанса во вращающейся системе становится формально тождественным рассмотрению обычного резонанса.

Если $T_1 \neq T_2$, а высокая частота ω очень близка к ω_0, т. е. если $|_0 - H^*| \ll 1$, то легко убедиться, что полученные выше выводы остаются справедливыми при следующих заменах:

$$H_e \to H_0, \quad H_a \to H_1, \quad M_\rho \to M_0, \quad \frac{1}{T_1} \to \frac{1}{T_2}, \quad \frac{1}{T_2} \to \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right).$$

2. Насыщение во вращающейся системе координат в твёрдых телах. Согласно предположению о существовании спиновой температуры во вращающейся системе координат, радиочастотная намагниченность $\mathbf{M}_\rho$ направлена вдоль эффективного поля $\mathbf{H}_e$, поэтому можно ожидать, что точно так же, как в жидкостях, под действием поля $\mathbf{H}_a$ частоты $\omega_a \sim \omega_e = -\gamma H_e$ должно происходить уменьшение M_ρ до величины M_Z, что в действительности и наблюдалось [3]. Однако количественное описание упомянутого явления становится затруднительным, поскольку оно требует теории насыщения в твёрдых телах в постоянном поле (последнее в данном случае совпадает с $\mathbf{H}_e$ или при резонансе с $\mathbf{H}_1$), которое может быть невелико по сравнению с локальным полем, и в радиочастотных полях (представленных в нашем случае полем $\mathbf{H}_a$). Радиочастотные поля могут быть либо сравнимы с внешним полем, либо попадать в промежуточную область насыщения, где развитая в разделе Б этой главы теория неприменима.

Отсылая читателя для подробного обсуждения этого сложного вопроса к работе [3], кратко рассмотрим следующий упрощённый случай:

1) радиочастотное поле $\mathbf{H}_1$, и тем более $\mathbf{H}_e$, много больше локального поля;

2) поле H_a настолько мало, что относительное изменение $(M_\rho - M_Z)/M_\rho$ определяется формулой, аналогичной формуле (XII.75)

$$\frac{M_\rho - M_Z}{M_\rho} = \gamma^2 H_a^2 \pi f(\omega_a) T_{1\rho}. \tag{XII.144}$$

Здесь под $T_{1\rho}$ подразумевается время релаксации вдоль эффективного поля (оно не обязательно равно T_1, как было показано в предыдущем параграфе).

В этом случае эксперимент с насыщением во вращающейся системе координат приводит к линии, имеющей форму $f(\omega)$. Если H_e значительно больше локального поля, то в выражениях (XII.100) и (XII.101) для спин-спиновых взаимодействий должны быть сохранены только члены A_ρ и B_ρ. При резонансе для $\Theta = \pi/2$, если $\widetilde{A}_{jk} = 0$, члены A_ρ и B_ρ точно вдвое меньше членов A и B, которые используются при вычислении формы линии в обычном резонансе. Отсюда следует, что при условиях 1) и 2), приведённых выше, форма линии, насыщенной во вращающейся системе координат, будет точно та же, а ширина равна половине ширины ненасыщенной линии в сильных полях. Из (XII.101) также вытекает, что для угла Θ, определяемого соотношением $3\cos^2\Theta - 1 = 0$, член B_ρ стремится к нулю, и поэтому линия должна быть исключительно узкой.

б. Сужение линии в двухчастотном методе

Рассмотрим систему, содержащую два сорта спинов I и S в сильном вращающемся поле частоты ω, близкой к ω_I, и выясним влияние этого поля на спины S.

Начнём с заведомо неточного анализа упомянутого явления. Он позволяет осветить некоторые вопросы, точное рассмотрение которых оказывается слишком сложным. Будем считать для простоты, что расширение резонансной линии спинов S вызвано главным образом их взаимодействием со спинами I (что справедливо в том случае, когда γ_I заметно больше, чем γ_S). Если спины I не переворачиваются по отношению друг к другу, то ширина резонансной линии Δ_{SI} спинов S имеет неоднородный характер и можно показать, что радиочастотное поле, вызывая быстрые переворачивания спинов I, будет усреднять локальное поле, которое действует на спины S. Критерий для такого усреднения состоит в том, что вероятность на единицу времени W переворачивания спина I, вызванного радиочастотным полем, должна быть велика по сравнению с невозмущённой шириной линии, выраженной в единицах

частоты. В действительности, предположение о том, что спины I не переворачиваются по отношению друг к другу, является неточным, и такие переворачивания могут оказывать значительное влияние на форму резонансной линии спинов S. Это было показано в гл. IV для резонанса ядер серебра и калия, которые соответственно рассматриваются как спины S в AgF и KF; спинами I служат спины ядер фтора. Если скорость переворачиваний спинов I, которая сравнима с энергией Δ_{II} (выраженной в единицах частоты) взаимодействия между двумя соседними спинами I, значительно больше энергии Δ_{IS} взаимодействия между спинами I и S, то резонансная линия будет иметь ширину порядка $\Delta_{IS}^2/\Delta_{II}$. Ясно, что для заметного сужения линии скорость W индуцированных радиочастотным полем переворачиваний должна быть больше «естественной» скорости $\Delta_{II} \gg \Delta_{IS}$.

Если предположить, что последнее неравенство выполняется, то оставшаяся ширина резонансной линии будет обусловлена только взаимодействиями спинов S между собой и измеренная величина второго момента линии будет совпадать с вычисленной только из этих взаимодействий. Такой результат не противоречит сделанному в гл. X выводу о том, что гамильтониан взаимодействия спинов I с радиочастотным полем, который, очевидно, коммутирует со всеми составляющими спинов S, не может влиять на второй момент их резонансной линии. Там было показано, что вклады во второй момент линии, обусловленные быстро флуктуирующими взаимодействиями, возникают при интегрировании по большому интервалу частот на крыльях резонансной линии S и по этой причине теряются в шумах и не наблюдаются.

Только что описанный метод в действительности является неточным, поскольку он не учитывает когерентной природы движения спинов I во вращающемся поле. Аналогичное замечание было уже сделано в § 4 настоящей главы в связи со слиянием мультиплетов, вызванным радиочастотным «взбалтыванием». Одна из сторон различия между когерентным и некогерентным движениями спинов состоит в том, что в первом случае, как будет вскоре показано, вклады во второй момент линии S от спинов I вместо более или менее постоянного распределения на крыльях резонансной линии локализованы в ограниченной боковой полосе.

Элементарное (но качественно строгое) объяснение сужения резонансной линии S, вызванного радиочастотным «взбалтыванием» спинов I, заключается в следующем [12].

Пусть вращающееся поле $H_1 = -\omega_1/\gamma_I$ имеет частоту

$$\omega = \omega_I - \omega_1 \operatorname{ctg} \Theta,$$

где $\omega_I = -\gamma_I H_0$ — ларморовская частота спинов I. Если H_1 значительно больше локального поля во вращающейся системе координат, то спины I будут прецессировать вокруг $\mathbf{H}_e$ с частотой $\omega_e = -\gamma_I H_e$. Отсюда следует, что составляющая спина I вдоль поля $\mathbf{H}_0$, только и приводящая к расширению резонансной линии S, будет иметь статическую часть, уменьшенную по сравнению с её величиной в отсутствие радиочастотного поля на множитель $\cos\Theta$, и часть, изменяющуюся с частотой ω_e.

Поэтому локальное поле, созданное спинами I и действующее на спины S, содержит статическую часть, уменьшенную на множитель $\cos\Theta$ и исчезающую при точном резонансе, а также зависящую от времени часть, которая соответствует модуляции эффективной ларморовской частоты спинов S с частотой ω_e. Последняя часть приводит к увеличению интенсивности боковых линий резонансной линии S. Для достаточно больших частот ω_e интенсивность боковых линий, находящихся на расстоянии $\pm\omega_e$ от центральной линии, становится значительно больше, чем интенсивность на всех других боковых частотах, но меньше, чем интенсивность центральной линии. Теперь получим этот же результат более точным способом.

Как показано в гл. IV, форма кривой поглощения спинов S определяется Фурье-преобразованием функции

$$G(t) = \operatorname{Sp}\{S_+(t)S_-\}, \tag{XII.145}$$

где $S_+(t)$ определяется выражением $S_+(t) = V(t)S_+V^{-1}(t)$, а $V(t)$ — унитарный оператор, представляющий решение дифференциального уравнения

$$\frac{1}{i}\frac{dV}{dt} = \mathscr{H}(t)V \quad \text{при} \quad V(0) = 1.$$

Здесь $\hbar\mathscr{H}(t)$ — общий гамильтониан для спинов, включающий энергию их взаимодействия в присутствии постоянного поля и радиочастотного поля, вращающегося с частотой $\omega \approx \omega_I$. Интегральная интенсивность линии поглощения пропорциональна $G(0)$, а второй момент линии равен

$$-\frac{1}{G_0}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial t^2}\right)_{t=0}.$$

Применим ко всем операторам A, стоящим в выражении (XII.145) под знаком шпура, каноническое преобразование $\exp\{-i\omega(I_z + S_z)t\}A\exp\{-\omega(I_z + S_z)t\}$, которое не изменяет величины шпура. Эта операция, представляющая собой переход к вращающейся системе координат, рассмотренный в § 6, даёт

$$G(t) = e^{i\omega_s t}\operatorname{Sp}\Big\{\exp\{i[-\gamma_I(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_e)+\mathscr{H}'_{ss}]t\}S_+\exp\{-i[-\gamma_I(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_e)+\mathscr{H}'_{ss}]t\}S_-\Big\}, \tag{XII.146}$$

где $\mathscr{H}'_{ss}$ — укороченный спиновый гамильтониан, определяемый выражениями (XII.93) и (XII.94). Если $|\gamma_I H_e| \gg \mathscr{H}'_{ss}$, то члены $\mathscr{H}'_{ss}$ которые не коммутируют с $-\gamma_I(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_e)$, можно рассматривать как несекулярные и опустить их.

Чтобы выделить секулярные члены $\hbar\mathscr{H}'_{ss}$,удобно произвести преобразование (XII.99) для составляющих спинов I, которое равноценно квантованию их вдоль направления OZ эффективного поля; при этом спины S квантуются вдоль направления Oz постоянного поля. Исследование (XII.93) показывает, что секулярные члены имеют вид

$$\begin{gathered}\sum_{j<k} A^I_{jk\rho}(\mathbf{I}_j\cdot\mathbf{I}_k) + B^I_{jk\rho}I_{jZ}I_{kZ} + \sum_{j,k'} C^{IS}_{jk'}\cos\Theta I_{jZ}S_{k'z} + \\ + \sum_{j'<k'} A^S_{j'k'}(\mathbf{S}_{j'}\cdot\mathbf{S}_{k'}) + B^S_{j'k'}S_{j'z}S_{k'z}.\end{gathered} \tag{XII.147}$$

Последнее выражение можно переписать в форме

$$\hbar[f_0(\mathbf{I}) + g_0(\mathbf{I},\mathbf{S}) + k_0(\mathbf{S})]. \tag{XII.148}$$

Каждый из трёх членов (XII.148) коммутирует с I_z. Подставляя (XII.148) в (XII.146), получаем

$$G_0(t) = e^{i\omega_s t}\operatorname{Sp}\Big\{e^{it[f_0(\mathbf{I})+g_0(\mathbf{I},\mathbf{S})+k_0(\mathbf{S})]}S_+e^{-it[f_0(\mathbf{I})+g_0(\mathbf{I},\mathbf{S})+k_0(\mathbf{S})]}S_-\Big\}. \tag{XII.149}$$

Из выражения $\hbar g_0(\mathbf{I},\mathbf{S}) = \cos\Theta\sum_{j,k'} C_{jk'}I_{jZ}S_{k'z}$ видно, что вклад во второй момент линии S, обусловленный спинами I, уменьшен на множитель $\cos^2\Theta$ и равен нулю при точном резонансе, как и следовало из классического анализа.

Существование боковых линий демонстрируется следующим образом [12]. Эффективный гамильтониан $-\gamma_I(\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_e) + \mathscr{H}'_{ss}$, в котором спины I квантуются вдоль направления OZ, параллельного $\mathbf{H}_e$, а спины S — вдоль направления Oz, параллельного $\mathbf{H}_0$,

может быть переписан в виде $\omega_e I_z + \sum\limits_{|m|=0,1,2} a^m$. Входящие в сумму члены a^m вычисляются с учётом их трансформационных свойств при вращении на угол ωt вокруг OZ спинов I

$$e^{i\omega I_Z t} a^m e^{-i\omega I_Z t} = a^m e^{-im\omega t}. \tag{XII.150}$$

Член a^0 равен просто сумме $f_0(\mathbf{I}) + g_0(\mathbf{I}, \mathbf{S}) + k_0(\mathbf{S})$, определённой в (XII.147) и (XII.148), члены a^m при $m \neq 0$ можно найти из выражений (XII.93) и (XII.94) для $\mathscr{H}'_{ss}$, используя преобразование (XII.99). Мы не будем выписывать их в явном виде. Выражение для $G(t)$ принимает вид

$$G(t) = e^{i\omega_S t}\,\mathrm{Sp}\Big\{\exp\Big(i\Big[\omega_e I_z + \sum a^m\Big]t\Big) S_+ \exp\Big(-i\Big[\omega_e I_z + \sum a^m\Big]t\Big) S_-\Big\}. \tag{XII.151}$$

Точное вычисление $G(t)$ очень сложное, поэтому мы воспользуемся методом возмущения, справедливым для сильных радиочастотных полей. Поскольку в пределе очень большого H_1 $G(t)$, согласно (XII.149), просто равно

$$e^{i\omega_S t}\,\mathrm{Sp}\big\{e^{ia^0 t} S_+ e^{-ia^0 t} S_-\big\},$$

выражение (XII.151) можно записать в виде

$$G(t) = e^{i\omega_S t}\,\mathrm{Sp}\big\{e^{ia^0 t} U(t) e^{-ia^0 t} S_-\big\}, \tag{XII.152}$$

где

$$U(t) = e^{-i(\omega_e I_Z + a^0)t} e^{i(\omega_e I_Z + \sum a^m)t} S_+ e^{-i(\omega_e I_Z + \sum a^m)t} e^{i(\omega_e I_Z + a^0)t}. \tag{XII.153}$$

Оператор U удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{i}\frac{dU}{dt} = \sum_m{}' \big[a^m(t), U\big] e^{im\omega_e t} \quad \text{при} \quad U(0) = S_+, \tag{XII.154}$$

где $a^m(t) = e^{-ia^0 t} a^m e^{ia^0 t}$, а символ $\sum'_m$ означает, что члены с $m = 0$ исключены из суммирования. Уравнение (XII.154) можно проинтегрировать методом последовательных приближений

$$\begin{gathered} U(t) = S_+ - i\int_0^t \sum{}' \big[a^m(t'), S_+\big] e^{im\omega_e t'}\,dt' - \\ -\sum_{m,n}{}' \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \Big[a^m(t'), \big[a^n(t''), S_+\big]\Big] e^{i\omega_e(mt' + nt'')} + \ldots \end{gathered} \tag{XII.155}$$

Последнее выражение можно записать в виде

$$U(t) = \sum_m U^{(m)}(t), \tag{XII.156}$$

где $U^{(m)}$ классифицируются, согласно (XII.150), как и a^m. Из инвариантности шпура по отношению к каноническому преобразованию $e^{i\omega I_Z t} A e^{-i\omega I_Z t}$ следует, что только член $U^{(0)}(t)$ разложения (XII.156) приводит к отличному от нуля вкладу в $G(t)$ (XII.152).

Таким образом, вклад в $U^{(0)}(t)$ дают только следующие члены в (XII.155):

$$U^{(0)}(t) = S_+ - \sum_m{}' \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \Big[a^m(t'), \big[a^{-m}(t''), S_+\big]\Big] e^{im\omega_e(t'-t'')} + \ldots \qquad \text{(XII.157)}$$

Подставляя первый член этого разложения в (XII.152), получаем просто Фурье-преобразование (XII.149) суженной центральной линии. Пренебрегая во втором члене изменением $a^m(t) = e^{-ia^0t}a^m e^{ia^0t}$ по сравнению со значительно более быстрым изменением экспоненты $e^{i\omega_e m(t'-t'')}$ и заменяя $a^m(t')$ и $a^{-m}(t'')$ на a^m и a^{-m}, получаем

$$\begin{aligned} -S_+ + U^{(0)}(t) = -\sum_m{}' \frac{1}{(m\omega_e)^2}\Big[a^m, \big[a^{-m}, S_+\big]\Big] - \\ -i\omega_e t \sum_m{}' \frac{1}{m\omega_e^2}\Big[a^m, \big[a^{-m}, S_+\big]\Big] + \sum_m{}' \frac{1}{(m\omega_e)^2}\Big[a^m, \big[a^{-m}, S_+\big]\Big] e^{im\omega_e t}. \end{aligned} \qquad \text{(XII.158)}$$

Поскольку при интегрировании, которое приводит к выражению (XII.158), пренебрегалось медленной временно́й зависимостью $a^m(t) = e^{-ia^0t}a^m e^{ia^0t}$, то, чтобы быть последовательными при подстановке правой части (XII.158) в (XII.152), также будем пренебрегать множителями $e^{\pm ia^0t}$. При этом мы отказываемся от каких-либо попыток получить форму боковых линий, а находим только их положения и интенсивности.

Подставляя первый член правой части (XII.158) в (XII.152), получаем выражение

$$\delta = \sum_m{}' \frac{1}{(m\omega_e)^2} \frac{\mathrm{Sp}\big\{[S_+, a^{-m}][a^m, S_-]\big\}}{\mathrm{Sp}\big\{S_+S_-\big\}}, \qquad \text{(XII.159)}$$

которое определяет относительное уменьшение интенсивности центральной линии. Оно очень мало, и его очень трудно наблюдать. Второй член в (XII.158) приводит к малому сдвигу частоты центральной линии, который также не может быть обнаружен.

Последний член в (XII.158) соответствует боковым линиям, сдвинутым относительно частоты ω_S основной линии на величину $\pm m\omega_e$. Он приводит к вкладу $G_1(t)$ в $G(t)$, равному

$$G_1(t) = e^{i\omega_S t} \sum_m{}' \frac{e^{im\omega_e t}}{(m\omega_e)^2} \mathrm{Sp}\big\{[S_+, a^{-m}][a^m, S_-]\big\}. \qquad \text{(XII.160)}$$

Из выражения (XII.160) видно, что общая интенсивность боковых линий равна небольшому уменьшению интенсивности центральной линии, определяемому выражением (XII.159). В гамильтониане диполь-дипольного взаимодействия, переписанном в виде $\sum_m a^m$, единственными членами с $m \neq 0$, которые не коммутируют с S_+ или S_-, являются члены, соответствующие взаимодействию $I-S$, а именно

$$\frac{\sin\Theta}{2\hbar} \sum_{j,k'} C_{jk'}^{IS}(I_{j+} + I_{j-})S_{zk'}.$$

Таким образом, единственными боковыми линиями будут линии на частотах $\omega_s \pm \omega_e$. Интенсивность каждой из них, если принять интенсивность центральной линии за единицу, равна

$$A = \frac{1}{(\hbar\omega_e)^2} \frac{\sin^2\Theta}{4} \mathrm{Sp}\left\{\left[S_+, \sum_{j,k'} C_{jk'}^{IS} I_{j-} S_{k'z}\right]\left[\sum_{j,k'} C_{jk'}^{IS} I_{j+} S_{k'z}, S_-\right]\right\} \qquad \text{(XII.161)}$$

и связана с вкладом $\overline{(\Delta\omega^2)}_{SI}$ во второй момент резонансной линии S от спинов I соотношением

$$A = \frac{1}{\omega_e^2}\overline{(\Delta\omega^2)}_{SI}\frac{\sin^2\Theta}{2}.$$

Сумма вкладов двух боковых линий во второй момент резонансной линии S, равная $2A\omega_e^2 = \overline{(\Delta\omega^2)}_{SI}\sin^2\Theta$, и уменьшенного второго момента $\overline{(\Delta\omega^2)}_{SI}\cos^2\Theta$ суженной центральной линии свидетельствует об инвариантности второго момента линии S по отношению к радиочастотному «взбалтыванию» спинов I.

Попытка экспериментальной проверки изложенной выше теории путём радиочастотного «взбалтывания» была предпринята на поликристаллическом образце фторида натрия. Спины фтора рассматриваются как «взбалтываемые» спины I, а спины натрия — как «наблюдаемые» спины S [13]. Вклады во второй момент резонансной линии натрия, обусловленные взаимодействием с натрием и фтором, оказались соответственно равными

$$\left(\Delta\nu^2\right)_{\mathrm{Na-Na}} = 1{,}89 \text{ кГц}^2, \qquad \left(\Delta\nu^2\right)_{\mathrm{Na-F}} = 7{,}75 \text{ кГц}^2.$$

При достаточно больших значениях «взбалтывающего» поля (обозначенного в работе [13] через H_2) можно ожидать заметного сужения линии натрия. С другой стороны, второй момент линии $(\Delta\nu^2)_{\mathrm{F-F}}$ равен 99 *кГц*^{2}, и, как показано выше, для того чтобы исключить уширение линии натрия, обусловленное взаимодействием с ядрами фтора, величина

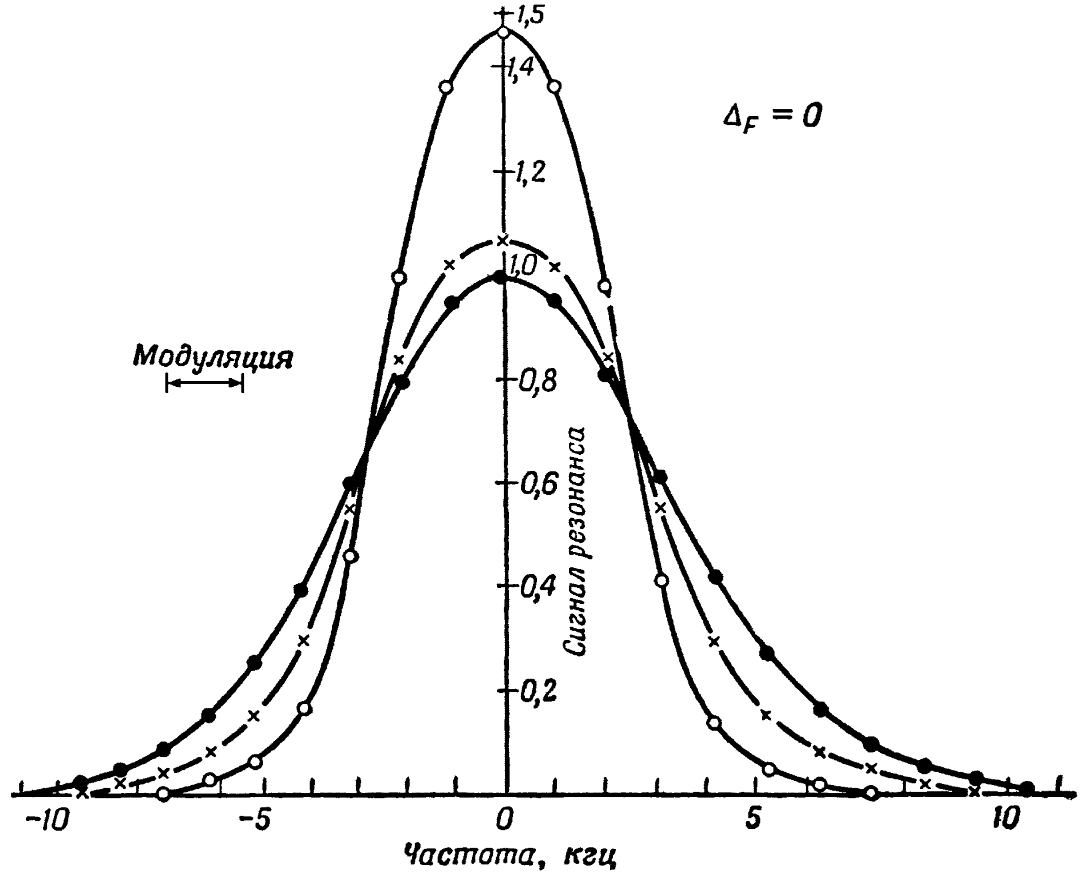
$$\left(\frac{\omega_e}{2\pi}\right)^2 = \left(\frac{\gamma_I}{2\pi}\right)^2\frac{H_2^2}{\sin^2\Theta}$$

должна быть большой не только по сравнению с $(\Delta\nu^2)_{\mathrm{Na-F}}$, но и по сравнению с $(\Delta\nu^2)_{\mathrm{F-F}}$. Для наибольшего значения амплитуды «взбалтывающего» поля $H_2 = 6$ *эрстед*, применявшегося в эксперименте, отношение

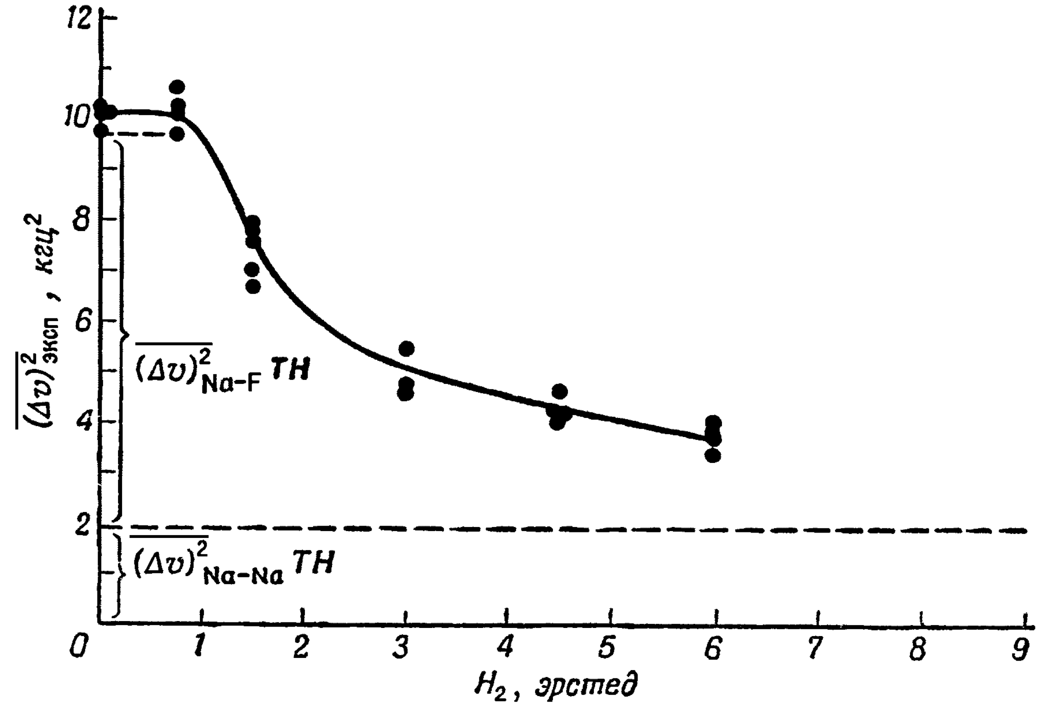
$$\frac{\gamma_{\mathrm{F}}H_2}{2\pi\sqrt{\left(\Delta\nu^2\right)_{\mathrm{F-F}}}}$$

было равно 2,4, что недостаточно для полного усреднения вклада от ядер фтора во второй момент линии натрия. На фиг. 97 изображены кривые поглощения натрия для разных значений радиочастотного поля H_2, «взбалтывающего» спины фтора при точном резонансе. На фиг. 98 приведена зависимость второго момента линии, определённого из этих кривых, от амплитуды H_2 «взбалтывающего» поля. Ясно видно, что использованное значение H_2 недостаточно для полного усреднения $(\Delta\nu^2)_{\mathrm{Na-F}}$. Боковые линии в описываемом опыте не были обнаружены. Трудность их наблюдения состоит в том, что они недостаточно хорошо выделяются, если $|\omega_e|$ ненамного превышает энергию диполь-дипольных взаимодействий (в единицах частоты). В противоположном случае интенсивность боковых линий уменьшается на множитель $1/\omega_e^2$. Поэтому возможность их обнаружения существенным образом связана с величиной отношения сигнал – шум.

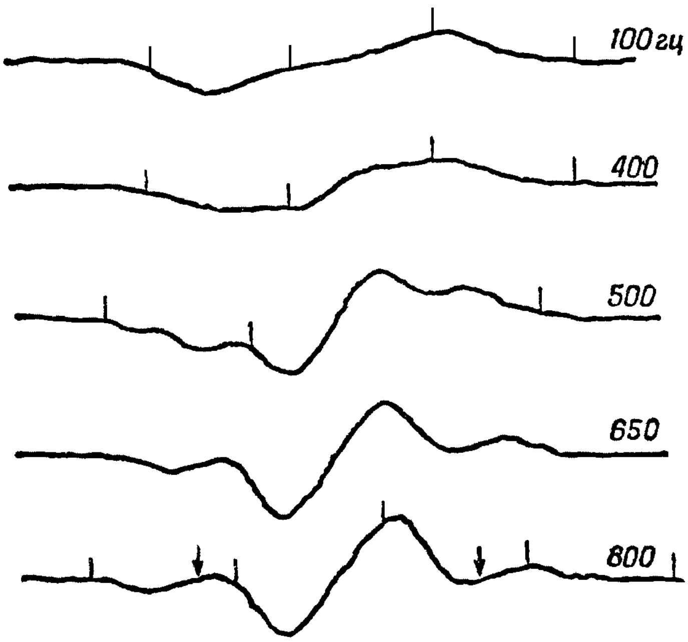
Другой путь сужения резонансной линии состоит во вращении самого образца. Для линий, расширенных вследствие неоднородности внешнего поля, этот метод описан в гл. III, § 13, а пример такого расширения изображён на фиг. 20. Вращение образца можно использовать и для сужения линий, расширенных благодаря диполь-дипольным взаимодействиям. Действительно, именно такое сужение происходит, когда молекулы меняют ориентацию при заторможенных вращениях в кристалле. Вследствие случайного характера такого вращения вклад во второй момент линии обуслов-



Фиг. 97. Кривые поглощения для натрия при разных значениях напряжённости радиочастотного поля H_2, «взбалтывающего» спины фтора (ω_F фиксировано). Экспериментальные точки соответствуют следующим значениям H_2: ○ — 6,0 *эрстед*, × — 1,5 *эрстед*, • — 0 *эрстед*.



Фиг. 98. Зависимость измеренных значений второго момента резонансной линии натрия от амплитуды радиочастотного поля, «взбалтывающего» спины фтора. $\Delta_F = \omega_F - \gamma_F H_0 = 0$.



Фиг. 99. Производные спектра ядерного магнитного резонанса Na^{23} в монокристалле хлорида натрия, вращающегося с указанной у кривых скоростью. Расстояние между метками (стрелками) на диаграмме равно 1660 *Гц*.

лен не центральной частью суженной линии, а её крыльями. Однако путём когерентного вращения образца можно локализовать этот вклад на строго определённых боковых линиях.

В опыте с вращением монокристалла хлорида натрия вокруг оси [001], перпендикулярной внешнему магнитному полю, с угловыми скоростями ω_R вплоть до $2\pi \cdot 7800$ *Гц* наблюдалось сужение резонансной линии и появление боковых линий [14]. Поскольку поворот кристалла на 180° не изменяет диполь-дипольных взаимодействий, первые боковые линии расположены на расстоянии $\pm 2\omega_R$ (а не на $\pm\omega_R$) от центральной линии. Этот эффект ясно виден на фиг. 99. Для всех значений ω_R общий интегральный второй момент линии, включая вклады боковых линий, оказывается постоянным и равным теоретическому значению 0,55 *эрстед*^{2} с точностью 5%.

в. Переходные методы при использовании двух частот

Сужение резонансной линии спинов S путём радиочастотного «взбалтывания» спинов I в принципе может быть использовано (на практике это очень трудно) как средство обнаружения резонанса спинов I, ибо уменьшение второго момента $\overline{(\Delta\omega^2)}_{IS}$, которое вызывается «взбалтыванием», исчезает вдали от резонанса. Практически удобнее использовать влияние «взбалтывания» спинов I на переходный сигнал спинов S или, в частности, на сигнал спинового эха спинов S. Снова предположим, что уширение резонансной линии S обусловлено только спинами I и что спины I не переворачиваются. Тогда последовательно прикладывая к спинам S 90°-импульс в момент $t = 0$ и 180°-импульс в момент $t = \tau$, мы вызовем появление в момент $t = 2\tau$ сигнала эха с амплитудой, равной амплитуде сигнала, затухание которого началось с момента $t = 0$. Если «взбалтывающее» радиочастотное поле вызывает переворачивания спинов I, то локальное поле, действующее на прецессирующую намагниченность спинов S, не сохраняет своей величины в течение интервалов времени $0-\tau$ и $\tau-2\tau$ и будет приводить к изменению амплитуды сигнала эха. Фактически предположение о том, что спины I не переворачиваются друг относительно друга, является нереальным.

В отсутствие «взбалтывающего» радиочастотного поля для учёта таких переворачиваний при вычислении амплитуды сигнала эха можно воспользоваться статистической моделью случайно модулированного локального поля, которое действует на спины S (см. гл. X, § 1).

Пусть спины S находятся во флуктуирующем локальном поле, которое вызывает распределение $\omega(t)$ ларморовских частот около центральной частоты ω_0. Для каждого значения t распределение по частотам является гауссовым и характеризуется значением $\langle\omega^2\rangle = \omega_p^2$. Для простоты выберем функцию корреляции $G(\tau) = \langle\omega(t)\omega(t+\tau)\rangle$ в форме $\omega_p^2 e^{-Rt}$, хотя гауссова форма, пропорциональная $e^{-\alpha t^2}$, приводящая к конечному значению четвёртого момента линии, является более близкой к действительности. В этом случае сигнал свободной прецессии определяется выражением

$$S(t) = \left\langle \exp\left\{-i\int_0^t \omega(t')\,dt'\right\}\right\rangle,$$

которое с помощью (X.35) приводится к виду

$$S(t) = \exp\left\{-i\int_0^t (t-\tau)G(\tau)\,d\tau\right\} = \exp\left\{-\frac{\omega_p^2}{R^2}\left(e^{-Rt} - 1 + Rt\right)\right\}.$$

Предположим теперь, что в момент τ приложен 180°-импульс. Амплитуда сигнала через t *сек* после окончания действия импульса будет равна

$$\left\langle \exp\left\{-i\left(\int_\tau^{\tau+t} \omega(t')\,dt' - \int_0^\tau \omega(t')\,dt'\right)\right\}\right\rangle. \qquad \text{(XII.162)}$$

Если ввести обозначения

$$A = \int_0^\tau \omega(t')\,dt', \qquad B = \int_\tau^{\tau+t} \omega(t')\,dt',$$

то выражение (XII.162) сводится к виду

$$\exp\left\{-\left\langle\frac{1}{2}(A-B)^2\right\rangle\right\},$$

где

$$Y = \left\langle\frac{1}{2}(A-B)^2\right\rangle = \left\langle A^2 + B^2 - \frac{1}{2}(A+B)^2\right\rangle$$

равно

$$Y = \frac{2\omega_p^2}{R^2}\left\{\left[e^{-R\tau} - 1 + R\tau\right] + \left[e^{-Rt} - 1 + Rt\right] - \frac{1}{2}\left[e^{-R(t+\tau)} - 1 + R(t+\tau)\right]\right\}. \qquad \text{(XII.163)}$$

Для момента времени $t = \tau$, соответствующего сигналу спинового эха в отсутствие переворачиваний спинов, имеем

$$Y = \frac{\omega_p^2}{R^2}\left(4e^{-R\tau} - e^{-2R\tau} + 2R\tau - 3\right).$$

Если постоянная R, которая служит мерой скорости переворачивания спинов I, очень мала, то разложение (XII.163) приводит к формуле

$$Y = \omega_p^2\left\{\frac{1}{2}(t-\tau)^2 + \frac{1}{6}R\left[(t+\tau)^3 - 2t^3 - 2\tau^3\right] - \right. \\ \left. -\frac{1}{24}R^2\left[(t+\tau)^4 - 2t^4 - 2\tau^2\right]\right\}. \tag{XII.164}$$

Из (XII.164) вытекает, что для малых значений R величина Y минимальна, а e^{-Y}, которая определяет сигнал после 180°-импульса, максимальна приблизительно для $t = \tau$; в результате положение сигнала эха не изменяется. Если R увеличивается, амплитуда $e^{-Y(R)}$ сигнала эха изменяется и может либо уменьшаться, либо увеличиваться в зависимости от относительных значений различных параметров. Предположим, что явление радиочастотного «взбалтывания» спинов I можно описать увеличением величины R (R — мера скорости переворачиваний спинов). Тогда наличие резонанса спинов I можно определить по изменению амплитуды эха спинов S. Такой метод был использован в работе [15] для измерения малого квадрупольного расщепления линии натрия Na^{23} в хлорате натрия, причём в качестве индикатора использовался сигнал от большого квадрупольного расщепления линии хлора. Особенность картины, наблюдаемой при наличии квадрупольных расщеплений, состоит в том, что спин-спиновые переворачивания в значительной степени замораживаются; это соответствует малому значению постоянной R. Главное достоинство описанной выше весьма грубой модели заключается в её простоте. Можно, конечно, попытаться развить более детальную и близкую к действительности теорию.

Усовершенствование экспериментальной методики состоит в использовании импульсных радиочастотных полей, действующих на каждый сорт спинов. Поскольку для изменения амплитуды эха от спинов S необходимо, чтобы напряжённости локальных полей, которые действуют на спины S, были различными в интервалах $0-\tau$ и $\tau-2\tau$, приложение 180°-импульса к спинам I в тот момент времени, когда другой 180°-импульс рефокусирует спины S, будет заметно влиять на амплитуду эха от спинов S.

Для успешного применения этого метода вовсе не обязательно, чтобы взаимодействие со спинами I было бы единственной или даже основной причиной расширения резонансной линии спинов S.

Описанным методом удалось измерить очень малые квадрупольные расщепления K^{39} и K^{41} в $KClO_3$, наблюдая их влияние на квадрупольное эхо хлора [16]. Приложенный к ядрам K^{41} 180°-импульс удалось обнаружить по его влиянию на эхо от Cl^{35} в $KClO_3$ с отношением сигнал−шум, равным 10, несмотря на то что вклад спинов K^{41} в локальное поле, действующее на Cl^{35}, меньше 1%. Отношение сигнал−шум при прямом наблюдении расщепления K^{41} равно $5 \cdot 10^{-5}$.

ЛИТЕРАТУРА

К ГЛАВЕ I

1. *Лазарев В. Е., Шубников Л. В.,* Phys. Zs. Sowjetunion, **11**, 445 (1937).
2. *Gerlach W., Stern O.,* Ann. d. Phys., **74**, 673 (1924).
3. *Rabi I. I., Zacharias J. R., Millman S., Kusch P.,* Phys. Rev., **53**, 318 (1938).
4. *Alvarez L. W., Bloch F.,* Phys. Rev., **57**, 111 (1940).
5. *Lamb W. E., Retherford R. C.,* Phys. Rev., **72**, 241 (1947).
6. *Lamb W. E., Sanders T. M.,* Phys. Rev., **103**, 313 (1956).
7. *Deutsch M., Dulit E.,* Phys. Rev., **84**, 601 (1951); *Deutsch M., Brown S. C.,* Phys. Rev., **85**, 1047 (1952).
8. *Garwin R. E., Lederman E. M., Weinrich M.,* Phys. Rev., **105**, 1415 (1957).
9. *Brossel J., Kastler A.,* Compt. Rend., **229**, 1213 (1949); *Kastler A.,* Journ. Phys., **11**, 255 (1950).
10. *Gagnac B., Brossel J., Kastler A.,* Compt. Rend., **246**, 1827 (1958).
11. *Bloch F., Hansen W. W., Packard M.,* Phys. Rev., **70**, 474 (1946).
12. *Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V.,* Phys. Rev., **69**, 37 (1946).
13. *Garver T. R.,* Journ. Phys. Radium, **19**, 872 (1958).
14. *Gorter C. J.,* Physica, **3**, 995 (1936).
15. *Bloembergen N., Temmer G. M.,* Phys. Rev., **89**, 883 (1953).
16. *Jeffries C. D.,* Phys.Rev., **106**, 164 (1957); *Abraham M., Kedzie R. W., Jeffries C. D.,* Phys. Rev., **106**, 165 (1957).
17. *Dehmelt H. G., Krüger H.,* Naturwiss., **37**, 111 (1950).
18. *Proctor W. G., Tanttila W. H.,* Phys. Rev., **98**, 1854 (1955).

К ГЛАВЕ II

1. *Bloch F., Siegert A.,* Phys. Rev., **57**, 522 (1940).
2. *Winter J.,* Compt. Rend., **241**, 375 (1955).
3. *Margerie J., Brossel J.,* Compt. Rend., **241**, 373 (1955).
4. *Majorana E.,* Nuovo Cimento, **9**, 43 (1932).
5. *Abragam A., Winter J.,* Phys. Rev., Letters, **1**, 374 (1958).

К ГЛАВЕ III

1. *Whitfield G., Redfield A. G.,* Phys. Rev., **106**, 918 (1957).
2. *Hahn E.,* Phys. Rev., **80**, 580 (1950).
3. *Carr H. Y., Purcell E. M.,* Phys. Rev., **94**, 630 (1954).
4. *Torrey H. C.,* Phys. Rev., **104**, 563 (1956).

5. *Packard M. E., Varian R.,* Phys. Rev., **93**, 941 (1954).
6. *Redfield A. G.,* Phys. Rev., **101**, 67 (1956).
7. *Solomon I.,* Compt. Rend., **248**, 92 (1959).
8. *Torrey H. C.,* Phys. Rev., **76**, 1059 (1949).
9. *Solomon I.,* Phys. Rev., Letters, **2**, 301 (1959).
10. *Szöke A., Meiboom S.,* Phys. Rev., **113**, 585 (1959).
11. *Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V.,* Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
12. *Allais E.,* Compt. Rend., **246**, 2123 (1958).
13. *Abragam A., Combrisson J., Solomon I.,* Compt. Rend., **245**, 157 (1957).
14. *Solomon I., Freycenon J.,* L'Onde Électrique, **40**, 590 (1960).

К ГЛАВЕ IV

1. *Van Vleck J. H.,* Phys. Rev., **74**, 1168 (1948).
2. *Pake G. E., Purcell E. M.,* Phys. Rev., **74**, 1184 (1948).
3. *Bruce C. R.,* Phys. Rev., **107**, 43 (1957).
4. *Lowe I. J., Norberg R. E.,* Phys. Rev., **107**, 46 (1957).
5. *Abragam A., Winter J.,* Compt. Rend., **249**, 1633 (1959).
6. *Kittel C., Abrahams E.,* Compt. Rend., **90**, 238 (1953).
7. *Anderson P. W.,* Compt. Rend., **82**, 342 (1951).
8. *Kambe K., Ollom J. E.,* Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 50 (1956).
9. *Abragam A., Kambe K.,* Phys. Rev., **91**, 894 (1953).

К ГЛАВЕ V

1. *Proctor W. G., Robinson W. A.,* Phys. Rev., **104**, 1344 (1956).
2. *Goldman M.,* Compt. Rend., **246**, 1058 (1958).
3. *Abragam A., Combrisson J.,* Nuovo Cimento, **6**, Suppl. 3, 1197 (1957).
4. *Pound R. V.,* Phys. Rev., **81**, 156 (1951).
5. *Purcell E. M., Pound R. V.,* Phys. Rev., **81**, 279 (1951).
6. *Abragam A., Proctor W. G.,* Phys. Rev., **109**, 1441 (1958) (см. перевод: Проблемы современной физики, №2, 1959).
7. *Bloembergen N., Shapiro S., Pershan P. S., Artman J. O.,* Phys. Rev., **114**, 445 (1959).
8. *Schumacher R. T.,* Phys. Rev., **112**, 837 (1958).
9. *Pershan P. S.,* Phys. Rev., **117**, 109 (1960).

К ГЛАВЕ VI

1. *Smith J. H., Purcell E. M., Ramsey N. F.,* Phys. Rev., **108**, 120 (1957).
2. *Edmonds A. R.,* Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton, 1957.
3. *Cohen M. H., Reif F.,* Solid State Physics, **5**, New York, 1957.
4. *Das T. P., Hahn E. L.,* Solid State Physics, Suppl. I, New York, 1958.
5. *Das T. P., Hahn E. L., Bersohn R.,* Phys. Rev., **102**, 733 (1956).
6. *Sternheimer R. M.,* Phys. Rev., **105**, 158 (1957).
7. *Jaccarino V., King J. G., Satten R. A., Stroke H. H.,* Phys. Rev., **94**, 1798 (1954).
8. *Kusch P., Eck T. G.,* Phys. Rev., **94**, 1799 (1954).
9. *Van Vleck J. H.,* Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.
10. *Ramsey N. F.,* Phys. Rev., **78**, 699 (1950).
11. *Saika A., Slichter C. P.,* Journ. Chem. Phys., **22**, 26 (1954).
12. *Pople J. A.,* Proc. Roy. Soc., **A239**, 541, 550 (1957).
13. *McConnell H. M.,* Journ. Chem. Phys., **27**, 226 (1957).
14. *Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A.,* Journ. Chem. Phys., **28**, 601 (1958).
15. *Proctor W. G., Yu F. C.,* Phys. Rev., **81**, 20 (1951).
16. *Freeman R., Murray G. R., Richards R. E.,* Proc. Roy. Soc., **A242**, 455, 550 (1957).
17. *Van Vleck J. H.,* Rev. Mod. Phys., **23**, 213 (1951).
18. *Das T. P., Bersohn R.,* Phys. Rev., **104**, 849 (1956).
19. *Ramsey N. F., Purcell E. M.,* Phys. Rev., **85**, 143 (1952).
20. *Ramsey N. F., Purcell E. M.,* Phys. Rev., **91**, 303 (1953).
21. *Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P.,* Journ. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
22. *McConnell H. M.,* Journ. Chem. Phys., **24**, 460 (1956).
23. *Pople J. A.,* Molecular Physics, **1**, 216 (1958).
24. *Carr H. Y., Purcell E. M.,* Phys. Rev., **88**, 415 (1952).
25. *Bleaney B., Bowers K. D.,* Proc. Roy. Soc., **A214**, 451 (1952).
26. *Iton T., Kambe K.,* Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 763 (1957).
27. *Kojima S., Ogawa S., Hagiwara S., Abe Y., Minematsu B.,* Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 964 (1956).
28. *Jahn H. A.,* Proc. Roy. Soc., **A164**, 117 (1937).
29. *Kramers H. A.,* Proc. Acad. Sci. Amst., **33**, 959 (1930).
30. *Abragam A., Pryce M. H. L.,* Proc. Roy. Soc., **A205**, 135 (1951).
31. *Shulman R. G.,* Phys. Rev., Letters, **2**, 459 (1959).
32. *Bloembergen N.,* Physica, **16**, 95 (1950).
33. *Poulis N. J.,* Physica, **17**, 392 (1951).
34. *Poulis N. J., Hardeman G. E. C.,* Physica, **18**, 201 (1952).
35. *Shulman R. G., Jaccarino V.,* Phys. Rev., **108**, 1219 (1957).

36. *Tinkham M.,* Proc. Roy. Soc., **A236**, 535 (1956).
37. *Townes C. H., Herring C., Knight W. D.,* Phys. Rev., **77**, 852 (1950).
38. *Knight W. D.,* Solid State Physics, **2**, 93 (1956).
39. *Schumacher R. T., Slichter C. P.,* Phys. Rev., **101**, 58 (1956).
40. *Pines D.,* Phys. Rev., **95**, 1090 (1954).
41. *Kohn W.,* Phys. Rev., **96**, 59 (1954).
42. *Kjeldaas T., Jr., Kohn W.,* Phys. Rev., **101**, 66 (1956).
43. *Benedek G. B., Kushida T.,* Journ. Phys. Chem. Solids, **5**, 241 (1958).
44. *Bloembergen N., Rowland T. J.,* Acta Metallurgica, **1**, 731 (1953).
45. *Bloembergen N., Rowland T. J.,* Phys. Rev., **97**, 1679 (1955).
46. *Ruderman M. A., Kittel C.,* Phys. Rev., **96**, 99 (1954).
47. *Poulis N. J., Hardeman G. E. C.,* Physica, **19**, 391 (1953).
48. *Jaccarino V., Shulman R. G.,* Phys. Rev., **107**, 1196 (1957).
49. *Jaccarino V., Shulman R. G.,* Phys. Rev., Letters, **2**, 163 (1959).
50. *Gossard A. C., Portis A. M.,* Phys. Rev., Letters, **3**, 164 (1959).
51. *Gossard A. C., Portis A. M., Sandle W. J.,* Journ. Phys. Chem., Solids (1961).
52. *Robert C., Winter J.,* Compt. Rend., **250**, 383 (1960).
53. *Hanna S. S., Heberle J., Littlejohn C., Perlow G. J., Preston R. S., Vincent D. H.,* Phys. Rev., Letters, **4**, 177 (1960).

К ГЛАВЕ VII

1. *Pake G. E.,* Journ. Chem. Phys., **16**, 327 (1948).
2. *Gutowsky H. S., Kistiakowsky G. B., Pake G. E., Purcell E. M.,* Journ. Chem. Phys., **17**, 972 (1949).
3. *Goldman M.,* Journ. Phys. Chem. Solids, **7**, 165 (1958).
4. *Andrew E. R., Bersohn R.,* Journ. Chem. Phys., **18**, 159 (1950).
5. *Ford P. T., Richards R. E.,* Disc. Farad. Soc., **19**, 193 (1955).
6. *Bersohn R., Gutowsky H. S.,* Journ. Chem. Phys., **22**, 651 (1954).
7. *Reif F., Purcell E. M.,* Phys. Rev., **91**, 631 (1953).
8. *Pound R. V.,* Phys. Rev., **79**, 685 (1950).
9. *Cohen M. H., Reif F.,* Solid State Physics, **5**, 321 (1957).
10. *Das T. P., Hahn E. L.,* Solid State Physics, Suppl. I (1958).
11. *Volkoff G. M.,* Canad. Journ. Phys., **31**, 820 (1953).
12. *Bloembergen N.,* Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids, Physical Society, 1954.
13. *Watkins G. D., Pound R. V.,* Phys. Rev., **89**, 658 (1953).
14. *Bloembergen N., Rowland T. J.,* Acta Metallurgica, **1**, 731 (1953).
15. *Solomon I.,* Phys. Rev., **110**, 61 (1958).

16. *Wigner E.,* Gruppentheorie, Ch. XV, Braunschweig, 1931 (см. перевод: *Е. Вигнер,* Теория групп, ИЛ, 1961).

17. *Townes C. H., Schawlow A. L.,* Microwave Spectroscopy, New York, 1955 (см. перевод: *Ч. Таунс, А. Шавлов,* Радиоспектроскопия, ИЛ, 1959).

18. *Livingston R.,* Science, **118**, 61 (1953).

19. *Bloom M., Hahn E. L., Herzog B.,* Phys. Rev., **97**, 1699 (1955).

К ГЛАВЕ VIII

1. *Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V.,* Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
2. *Wangsness R. K., Bloch F.,* Phys. Rev., **89**, 728 (1953).
3. *Bloch F.,* Phys. Rev., **102**, 104 (1956).
4. *Hubbard P. S.,* Phys. Rev., **109**, 1153 (1958).
5. *Simpson J. H., Carr H. Y.,* Phys. Rev., **111**, 1201 (1958).
6. *Benedek G. B., Purcell E. M.,* Journ. Chem. Phys., **22**, 2003 (1954).
7. *Meiboom S., Luz Z., Gill D.,* Journ. Chem. Phys., **27**, 1411 (1957).
8. *Meiboom S.,* Bull. Am. Phys. Soc., **5**, 176 (1960).
9. *Hubbard P. S.,* Ph. D. Thesis, Harvard University.
10. *Anderson W. A., Arnold J. T.,* Phys. Rev., **101**, 511 (1956).
11. *Solomon I.,* Phys. Rev., **99**, 559 (1955).
12. *Bloembergen N.,* Journ. Chem. Phys., **27**, 572 (1957).
13. *Dickinson W. C.,* Phys. Rev., **81**, 717 (1951).
14. *Winter J.,* Compt. Rend., **249**, 1346 (1959).
15. *Pound R. V.,* Phys. Rev., **79**, 685 (1950).
16. *Overhauser A. W.,* Phys. Rev., **92**, 411 (1953).
17. *Carver T. R., Slichter C. P.,* Phys. Rev., **92**, 212 (1953).
18. *Solomon I., Bloembergen N.,* Journ. Chem. Phys., **25**, 261 (1956).
19. *Bennett L. H., Torrey H. C.,* Phys. Rev., **108**, 499 (1957).
20. *Pake G. E., Townsend J., Weissman S. I.,* Phys. Rev., **85**, 682 (1952).
21. *Allais E.,* Compt. Rend., **246**, 2123 (1958).
22. *Landesman A.,* Compt. Rend., **246**, 1538 (1958).
23. *Landesman A.,* Journ. Phys. Radium, **20**, 937 (1959).
24. *Abragam A., Combrisson J., Solomon I.,* Compt. Rend., **245**, 157 (1958).
25. *Carver T. R., Slichter C. P.,* Phys. Rev., **102**, 975 (1956).
26. *Hutchison C. A., Pastor R. C.,* Rev. Mod. Phys., **25**, 285 (1953).
27. *Kaplan J., Kittel C.,* Journ. Chem. Phys., **21**, 1429 (1953).
28. *Codrington R. S., Bloembergen N.,* Journ. Chem. Phys., **29**, 600 (1958).
29. *Kittel C.,* Phys. Rev., **95**, 589 (1954).
30. *Pound R. V.,* Phys. Rev., **72**, 1273 (1947).

31. *Masuda Y.,* Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 670 (1956).
32. *McConnell H. M., Holm C. H.,* Journ. Chem. Phys., **25**, 1289 (1956).
33. *Purcell E. M., Pound R. V., Bloembergen N.,* Phys. Rev., **70**, 986 (1946).
34. *Bloom M.,* Physica, **23**, 237 (1957).
35. *Bloom M.,* Physica, **23**, 378 (1957).
36. *Anderson H. L., Novick A.,* Phys. Rev., **73**, 919 (1948).
37. *Proctor W. G., Yu F. C.,* Phys. Rev., **81**, 20 (1951).
38. *Brun E., Oeser J., Staub H. H., Telschow C. G.,* Helv. Phys. Acta, **27**, 173 (1954).

К ГЛАВЕ IX

1. *Hebel L. C., Slichter C. P.,* Phys. Rev., **113**, 1504 (1959).
2. *Pines D.,* Solid State Physics, **1**, 366 (1955).
3. *Overhauser A. W.,* Phys. Rev., **92**, 411 (1953).
4. *Anderson A., Redfield A. C.,* Proc. Int. Conf. on Low Temperatures, Madison Wisconsin, Aug. 1957.
5. *Holcomb D. F., Norberg R. E.,* Phys. Rev., **98**, 1074 (1955).
6. *Carver T. R., Slichter C. P.,* Phys. Rev., **92**, 212 (1953).
7. *Carver T. R., Slichter C. P.,* Phys. Rev., **102**, 975 (1956).
8. *Ryter Ch.,* Phys. Rev., Letters, **5**, 10 (1960).
9. *Feher G., Kip A. F.,* Phys. Rev., **98**, 337 (1955).
10. *Dyson F. J.,* Phys. Rev., **98**, 349 (1955).
11. *Bloembergen N.,* Physica, **15**, 386 (1949).
12. *De Gennes P. G.,* Phys. Chem. Solids, **3**, 345 (1958).
13. *Хуцишвили Г. Р.,* Труды института физики, АН Груз. ССР, **4**, 3 (1956).
14. *Pound R. V.,* Journ. Phys. Chem., **57**, 743 (1953).
15. *Winter J.,* Compt. Rend., **249**, 2192 (1959).
16. *Shulman R. G., Wyluda B. J.,* Phys. Rev., **103**, 1127 (1956).
17. *Bloembergen N.,* Physica, **20**, 1130 (1954).
18. *Abragam A., Combrisson J., Solomon I.,* Compt. Rend., **246**, 1035 (1958).
19. *Abragam A., Landesman A., Winter J.,* Compt. Rend., **247**, 1849 (1958).
20. *Abragam A.,* Phys. Rev., **98**, 1729 (1955).
21. *Abragam A., Proctor W. G.,* Compt. Rend., **246**, 1258 (1958).
22. *Abraham M., McCausland M. A. H., Robinson F. N. H.,* Phys. Rev., Letters, **2**, 449 (1959).
23. *Borghini M., Abragam A.,* Compt. Rend., **248**, 1803 (1959).
24. *Feher G., Fletcher R. C., Gere E. A.,* Phys. Rev., **100**, 1784 (1955).
25. *Abragam A., Combrisson J., Solomon I.,* Compt. Rend., **247**, 2337 (1958).
26. *Combrisson J.* (в печати).

27. *Peierls R. E.,* Quantum Theory of Solids, Oxford, 1955 (см. перевод: *Р. Е. Пайерлс,* Квантовая теория твёрдого тела, ИЛ, 1957).

28. *Mieher R. L.,* Phys. Rev., Letters, **4**, 57 (1960).

29. *Waller I.,* Z. s. f. Phys., **79**, 370 (1932).

30. *Pound R. V.,* Phys. Rev., **79**, 685 (1950).

31. *Van Kranendonk J.,* Physica, **20**, 781 (1954).

32. *Yosida K., Moriya T.,* Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 33 (1956).

33. *Kanda T.,* Journ. Phys. Soc. Japan, **10**, 85 (1955).

34. *Menes M., Bolef D. I.,* Phys. Rev., **109**, 218 (1958).

35. *Proctor W. G., Tanttila W. H.,* Phys. Rev., **98**, 1854 (1955); **101**, 1757 (1956).

36. *Proctor W. G., Robinson W.,* Phys. Rev., **104**, 1344 (1956).

37. *Jennings D. A., Tanttila W. H., Kraus O.,* Phys. Rev., **109**, 1059 (1958).

38. *Taylor E. F., Bloembergen N.,* Phys. Rev., **113**, 431 (1959).

К ГЛАВЕ X

1. *Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V.,* Phys. Rev., **73**, 679 (1948).

2. *Anderson P. W., Weiss P. R.,* Rev. Mod. Phys., **25**, 269 (1953).

3. *Anderson P. W., Weiss P. R.,* Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 316 (1954).

4. *Gorter C. J., Van Vleck J. H.,* Phys. Rev., **72**, 1128 (1947).

5. *Van Vleck J. H.,* Phys. Rev., **74**, 1168 (1948).

6. *Bloembergen N., Rowland T. L.,* Phys. Rev., **97**, 1679 (1955).

7. *Torrey H. C.,* Phys. Rev., **92**, 962 (1953).

8. *Torrey H. C.,* Phys. Rev., **96**, 690 (1954).

9. *Andrew E. R., Eades R. G.,* Proc. Roy. Soc., **A218**, 537 (1953).

10. *Bersohn R., Gutowsky H. S.,* Journ. Chem. Phys., **22**, 651 (1954).

11. *Cooke A. H., Drain L. E.,* Proc. Phys. Soc., **A65**, 894 (1952).

12. *Purcell E. M.,* Physica, **17**, 282 (1951).

13. *Gutowsky H. S., McGarvey B. R.,* Journ. Chem. Phys., **20**, 1472 (1952).

14. *Holcomb D. F., Norberg R. E.,* Phys. Rev., **98**, 1047 (1955).

15. *Torrey H. C.,* Nuovo Cimento, Suppl., **9**, 95 (1958).

16. *Reif F.,* Phys. Rev., **100**, 1597 (1955).

17. *Ayant Y.,* Thesis, Paris, 1955.

18. *Bayer H.,* Zs. f. Phys., **130**, 227 (1951).

19. *Dehmelt H. G., Krüger H.,* Zs. f. Phys., **129**, 401 (1951).

20. *Ayant Y.,* Journ. Phys. Radium, **17**, 338 (1956).

21. *Wang M. C., Uhlenbeck G. E.,* Rev. Mod. Phys., **17**, 323 (1945).

22. *Dehmelt H. G.,* Zs. f. Phys., **130**, 356 (1951).

23. *Dodgen H. W., Ragle J. L.,* Journ. Chem. Phys., **25**, 376 (1956).

24. *Ketudat S., Pound R. V.,* Journ. Chem. Phys., **26**, 708 (1957).

К ГЛАВЕ XI

1. *Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P.,* Journ. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
2. *Wimett T. F.,* Phys. Rev., **91**, 499 (1953).
3. *Anderson W. A.,* Phys. Rev., **102**, 151 (1956).
4. *McConnell H. M., Reilly C. A., McLean A. D.,* Journ. Chem. Phys., **24**, 479 (1955).
5. *Wilson E. B., Jr.,* Journ. Chem. Phys., **27**, 60 (1957).
6. *Carr H. Y., Purcell E. M.,* Phys. Rev., **88**, 415 (1952).
7. *Elliott D. F., Schumacher R. T.,* Journ. Chem. Phys., **26**, 1350 (1957).
8. *Hahn E. L., Maxwell D. E.,* Phys. Rev., **88**, 1070 (1952).
9. *Pople J. T.,* Molecular Physics, **1**, 168 (1958).
10. *Arnold J. T.,* Phys. Rev., **102**, 136 (1956).
11. *Bloch F.,* Phys. Rev., **102**, 104 (1956).

К ГЛАВЕ XII

1. *Bloch F.,* Phys. Rev., **105**, 1206 (1957).
2. *Tomita K.,* Progr. Theor. Phys., **19**, 541 (1958).
3. *Redfield A. G.,* Phys. Rev., **98**, 1787 (1955).
4. *Solomon I.,* Compt. Rend., **248**, 92 (1959).
5. *Solomon I.,* Compt. Rend., **249**, 1631 (1959).
6. *Bloch F.,* Phys. Rev., **102**, 104 (1956).
7. *Anderson w. A.,* Phys. Rev., **102**, 151 (1956).
8. *Royden V.,* Phys. Rev., **96**, 543 (1954).
9. *Bloom A. L., Shoolery J. N.,* Phys. Rev., **97**, 1261 (1955).
10. *Redfield A. G.,* Phys. Rev., **101**, 67 (1956).
11. *Bloembergen N., Sorokin P. P.,* Phys. Rev., **110**, 865 (1958).
12. *Bloch F.,* Phys. Rev., **111**, 841 (1958).
13. *Sarles L. R., Cotts R. M.,* Phys. Rev., **111**, 853 (1958).
14. *Andrew E. R., Bradbury A., Eades R. G.,* Nature, **182**, 1659 (1958).
15. *Herzog B., Hahn E. L.,* Phys. Rev., **103**, 148 (1956).
16. *Emshwiller M. E., Hahn E. L., Kaplan D.,* Phys. Rev., **118**, 414 (1960).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода 5
Предисловие автора к русскому изданию 7
Предисловие автора к английскому изданию 8

Глава I
Общее введение

§ 1. Ядерный парамагнетизм 10
§ 2. Особенности радиоспектроскопии 11
§ 3. Явление резонанса. «Резонансные» и «нерезонансные» методы . . 12
§ 4. Ядерный магнитный резонанс 19

Глава II
Движение свободных спинов

§ 1. Классическое рассмотрение 23
§ 2. Квантовомеханическое рассмотрение 26
§ 3. Квантовомеханическое описание статистического ансамбля свободных спинов. Матрица плотности 28
§ 4. Связь с методом возмущений 30
§ 5. Переходные эффекты 35
§ 6. Общая задача о двухуровневой системе, находящейся в радиочастотном поле. Эффективный спин $1/2$ 38

Глава III
Макроскопическая теория ядерного магнетизма

А. Введение 40
§ 1. Статическая восприимчивость 40
§ 2. Резонансное поглощение энергии радиочастотного поля 41
Б. Феноменологические уравнения Блоха 44
§ 3. Стационарные решения, насыщение 45
§ 4. Стационарные решения в случае неоднородного поля 49
§ 5. Видоизменение уравнений Блоха в случае слабых полей 52
В. Нестационарные методы в ядерном магнетизме 56
§ 6. Метод спинового эха 56
§ 7. Свободная прецессия 61
§ 8. Адиабатическое прохождение 64
§ 9. Метод нестационарной нутации 69
Г. Методы детектирования 72
§ 10. Общие принципы 72
§ 11. Детектирование стационарных ядерных сигналов 77
§ 12. Нестационарные методы детектирования 88

§ 13. Отрицательное поглощение, мазеры 91
Дополнение 95
§ 14. Доказательство соотношений Крамерса–Кронига 95

Глава IV
Дипольная ширина линии в жёсткой решётке

А. Введение 99
§ 1. Локальное поле 99
§ 2. Общая теория магнитного поглощения 100
Б. Уширение, вызванное взаимодействием между одинаковыми спинами . . 104
§ 3. Диполь-дипольное взаимодействие 104
§ 4. Определение моментов 107
§ 5. Метод вычисления моментов 109
§ 6. Вычисление второго и четвёртого моментов 112
§ 7. Соотношение между формой линии и сигналом свободной прецессии 114
§ 8. Сравнение теории с экспериментом 115
В. Дипольное уширение, вызванное неодинаковыми спинами 121
Г. Дипольное уширение в магнитно-разведённых веществах 123
§ 9. Метод моментов 123
§ 10. Статистическая теория 124
Д. Изменения дипольной ширины, вызванные наличием квадрупольного взаимодействия 127

Глава V
Спиновая температура

§ 1. Невзаимодействующие спины 131
§ 2. Взаимодействующие спины в сильных полях 134
§ 3. Взаимодействующие спины в слабых полях 140
§ 4. Зеемановская система, содержащая более чем один сорт спинов . 145
§ 5. Динамика тепловых спин-спиновых процессов 148

Глава VI
Электронно-ядерные взаимодействия

А. Электростатические взаимодействия 152
§ 1. Гамильтониан 152
§ 2. Ионные кристаллы 158
§ 3. Молекулярные кристаллы 161
Б. Магнитные взаимодействия 161
§ 4. Гамильтониан взаимодействия 161
§ 5. Электронно-ядерное взаимодействие в диамагнитных веществах . 164
§ 6. Электронно-ядерное взаимодействие в парамагнитных веществах 179
§ 7. Ядерный резонанс в антиферромагнитных и ферромагнитных веществах 194

Глава VII
Тонкая структура резонансных линий — квадрупольные эффекты

А. Тонкая структура, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием . 198
§ 1. Жёсткая решётка 198

§ 2. Ядерный резонанс в твёрдом водороде [7] 204
Б. Энергетические уровни ядерных спинов при наличии квадрупольных взаимодействий 211
§ 3. Сильные магнитные поля 212
§ 4. Слабые магнитные поля 227
Дополнение 238
§ 5. Знак квадрупольного взаимодействия 238

Глава VIII
Тепловая релаксация в жидкостях и газах

А. Введение 240
§ 1. Взаимодействие ядерных спинов с полем излучения 240
§ 2. Связь системы спинов с решёткой 242
Б. Релаксация в жидкостях и газах 243
§ 3. Общие положения 243
§ 4. Определения 245
§ 5. Движение системы, подверженной возмущению, которое является случайной функцией времени 247
§ 6. Квантовомеханическая формулировка задачи 257
§ 7. Релаксация, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием . 264
§ 8. Другие механизмы релаксации в жидкостях 278
§ 9. Ядерная релаксация в газах 289
В. Сравнение теории с экспериментом 295
§ 10. Диполь-дипольное взаимодействие между одинаковыми спинами . 295
§ 11. Взаимодействие между неодинаковыми спинами 299
§ 12. Электрическая квадрупольная релаксация в жидкостях 317
§ 13. Ядерная релаксация в газах 319

Глава IX
Тепловая релаксация и динамическая поляризация в твёрдых телах

А. Электроны проводимости и спин-решёточная релаксация в металлах . . 325
§ 1. Элементарное вычисление времени релаксации 326
§ 2. Время релаксации ядер и спиновая температура 328
§ 3. Динамическая поляризация ядер в металлах (эффект Оверхаузера) 332
§ 4. Сравнение с экспериментом 338
Б. Ядерная релаксация, обусловленная взаимодействием с фиксированными парамагнитными примесями 345
§ 5. Теория 347
§ 6. Сравнение с экспериментом 353
В. Магнитная релаксация и динамическая поляризация в полупроводниках и изоляторах 355
§ 7. Релаксация в полупроводниках, обусловленная электронами проводимости 355
§ 8. Динамическая поляризация, обусловленная наличием фиксированных парамагнитных примесей — солид-эффект 359
Г. Релаксация, обусловленная тепловыми колебаниями в кристаллической решётке 367
§ 9. Колебания решётки и фононы 367

§ 10. Вероятности переходов, индуцированных спин-фононным взаимодействием . . . 369
§ 11. Магнитная и квадрупольная релаксации, обусловленные спин-фононным взаимодействием . . . 374
§ 12. Ультразвуковые эксперименты . . . 381

Глава X
Теория ширины линии при наличии движения спинов

А. Введение . . . 386
Б. Адиабатическая ширина линии . . . 388
§ 1. Общая теория . . . 388
§ 2. Обменное сужение . . . 396
§ 3. Сужение, обусловленное броуновским движением . . . 399
В. Неадиабатическая ширина линии . . . 401
§ 4. Ширина линии и время поперечной релаксации . . . 401
§ 5. Общий случай . . . 402
Г. Разрушение тонкой структуры благодаря движению . . . 406
Д. Влияние внутренних движений в твёрдых телах на ширину и релаксационные свойства зеемановских резонансных линий . . . 410
§ 6. Вращательные движения . . . 410
§ 7. Трансляционная диффузия в твёрдых телах . . . 416
Е. Влияние внутренних движений в твёрдых телах на ширину и релаксацию квадрупольных резонансных линий . . . 423
§ 8. Крутильные колебания . . . 424
§ 9. Заторможенные вращения . . . 430

Глава XI
Мультиплетная структура резонансных линий в жидкостях

А. Энергетические спектры, наблюдаемые методами непрерывного воздействия . . . 434
§ 1. Случай $J \ll \delta$ . . . 436
§ 2. J и δ сравнимы по величине (для двух спинов, равных $1/2$) . . . 437
§ 3. J и δ сравнимы для двух групп G и G' соответственно p эквивалентных спинов i и p' эквивалентных спинов i' . . . 439
§ 4. Метод возмущения . . . 442
§ 5. Изохронные неэквивалентные спины . . . 444
Б. Изучение мультиплетных спектров переходными методами . . . 447
§ 6. Метод свободной прецессии . . . 447
§ 7. Метод спинового эха . . . 450
В. Ширина линии в мультиплетных спектрах . . . 454
§ 8. Влияние квадрупольной релаксации и химического обмена на ширину линий . . . 454
§ 9. Влияние магнитной релаксации на ширину линии . . . 458

Глава XII
Сильные радиочастотные поля

А. Сильные радиочастотные поля в жидкостях . . . 462
§ 1. Невязкие жидкости . . . 462
§ 2. Вязкие жидкости . . . 467

§ 3. Уравнения Блоха для «простой» линии 473
§ 4. Нарушение спиновых связей радиочастотным «взбалтыванием» . 477
Б. Сильные радиочастотные поля в твёрдых телах 489
§ 5. Введение 489
§ 6. Спиновая температура во вращающейся системе координат; обратимое быстрое прохождение 493
§ 7. Спиновая температура во вращающейся системе координат. Стационарные решения 502
§ 8. Спин-решёточная релаксация во вращающейся системе координат 507
§ 9. Двухчастотные методы 512

Литература 525

А. Абрагам

ЯДЕРНЫЙ МАГНЕТИЗМ

Редактор *Р. Ю. Попов*
Художник *В. П. Заикин*
Технический редактор *А. Д. Хомяков*
Корректор *Т. А. Палладина*

Сдано в производство 29/I 1963 г.
Подписано к печати 25/VII 1963 г.
Бумага $70 \times 108^1/_{16} = 17{,}3$ бум. л.
47,3 печ. л. Уч-изд. л. 40,3.
Изд. № 2/1351.
Цена 3 р. 02 к. Зак. 703.

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 5
Мосгорсовнархоза.
Москва, Трехпудный пер., 9